

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-144675

(43)Date of publication of application : 29.05.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/314  
H01L 21/31

(21)Application number : 08-320911

(71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD

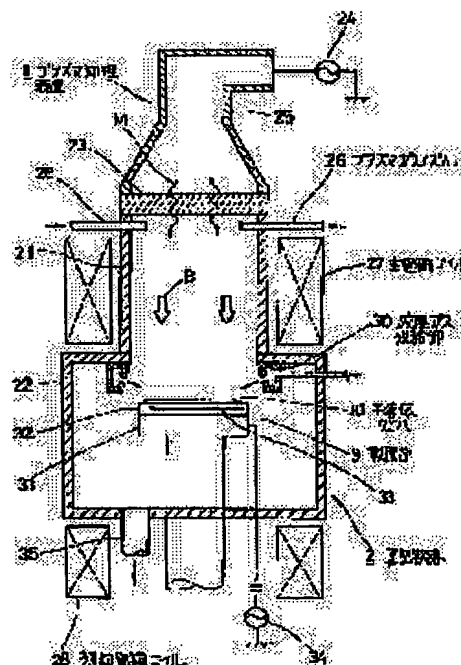
(22)Date of filing : 14.11.1996

(72)Inventor : AKAHORI TAKASHI  
TOZAWA MASANORI  
NAITO YOKO  
NAKASE RISA  
YOKOYAMA ATSUSHI  
ISHIZUKA SHUICHI  
ENDO SHUNICHI  
SAITO MASAHIDE  
AOKI TAKESHI  
HIRATA TADASHI

## (54) METHOD OF FORMING FILM WITH PLASMA

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of forming a CF film effective as an interlayer insulation film of a semiconductor device.

SOLUTION: Using a film forming gas e.g.  $C_nF_m$  gas and  $C_kH_s$  (m, n, k, s each integer) a plasma is generated by e.g. the electron cyclotron resonance to form a CF film of a specific dielectric const. of 3.0 or more, pref. 2.5 or less on a stage 3; n, m, k, s being determined according to the adhesion and hardness of this film. The CF type gas is pref. one having a double or triple bonds or CF group coupled with the four bonding arms of C. A gas contg. C, H, F e.g. CFH type gas is pref. added.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-144675

(43)公開日 平成10年(1998)5月29日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

FI

H O 1 L 21/314  
21/31

H O 1 L 21/314  
21/31

A  
C

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 22 頁)

(21)出願番号 特願平8-320911

(22)出願日 平成8年(1996)11月14日

(71)出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社  
東京都港区赤坂5丁目3番6号

(72) 発明者 赤堀 孝

神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41号 東京エレクトロン東北株式会社相模事業所内

(72) 発明者 戸澤 昌紀

神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41  
号 東京エレクトロン東北株式会社相模事  
業所内

(74)代理人 弁理士 井上 俊夫

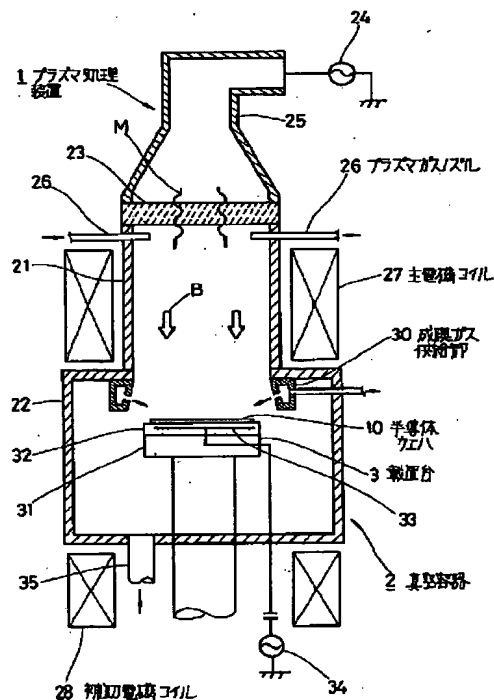
[最終頁に続く](#)

(54) 【発明の名称】 プラズマ成膜方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体デバイスの層間絶縁膜として有効なC  
F膜を成膜する方法を提供すること。

【解決手段】 成膜ガスとして例えばC<sub>n</sub>F<sub>s</sub>ガス及びC<sub>n</sub>H<sub>s</sub>ガス(m、n、k、sは整数)を用い、例えば電子サイクロトロン共鳴を利用してプラズマを発生させ、載置台3上に比誘電率が3.0以下好ましくは2.5以下のCF膜を成膜する。n、m、k、sは、比誘電率膜の密着性及び硬さを考慮して決定する。CF系ガスとしては二重結合あるいは三重結合のガス、またはCF基がCの4つの結合手に結合しているものが望ましい。更にC、H、Fを含むガス例えばCHF系のガスを添加することが望ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともC、F、ガス及びC、H、ガス（n、m、k、sは整数）を含む成膜ガスにエネルギーを与えてプラズマ化し、被処理体上にフッ素添加カーボン膜を成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は例えば半導体デバイスの層間絶縁膜に用いることのできるフッ素添加カーボン膜をプラズマ処理により成膜する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化を図るために、パターンの微細化、回路の多層化といった工夫が進められており、そのうちの一つとして配線を多層化する技術がある。多層配線構造をとるためには、n層目の配線層と（n+1）番目の配線層の間を導電層で接続すると共に、導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。この層間絶縁膜の代表的なものとしてSiO<sub>2</sub>膜があるが、近年デバイスの動作についてより一層の高速化を図るために層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが要求されており、層間絶縁膜の材質についての検討がなされている。即ちSiO<sub>2</sub>は比誘電率がおよそ4であり、これよりも小さい材質の発掘に力が注がれている。そのうちの一つとして比誘電率が3.5であるSiOFの実現化が進められているが、本発明者は比誘電率が更に小さいフッ素添加カーボン膜に注目している。

【0003】

【発明が解決しようする課題】ところで層間絶縁膜については、小さい比誘電率であることの他に密着性が大きいこと、機械的強度が大きいこと、熱的安定性に優れていることなどが要求される。フッ素添加カーボンとして商品名テフロン（ポリテトラフルオロエチレン）がよく知られているが、これは極めて密着性が悪く、硬度も小さい。従ってフッ素添加カーボン膜を層間絶縁膜として用いるといっても、膜質に未知な部分が多く、現状では実用化が困難である。

【0004】本発明は、このような事情の下になされたものでありその目的は、半導体デバイスに適したフッ素添加カーボンを製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、少なくともC、F、ガス及びC、H、ガス（n、m、k、sは整数）を含む成膜ガスにエネルギーを与えてプラズマ化し、被処理体上にフッ素添加カーボン膜を成膜することを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態は、例えば半導体デバイスの層間絶縁膜に適したフッ素添加カーボン（以下「CF膜」という）を製造するプロセス条件、例

えば原料ガスの種類や圧力などとCF膜の膜質との関係調べ、最適な（プロセス条件）を見出した点に特徴がある。先ずこの実施の形態に用いられるプラズマ処理装置の一例を図1に示す。図示するようにこのプラズマ処理装置1は、例えばアルミニウム等により形成された真空容器2を有しており、この真空容器2は上方に位置してプラズマを発生させる筒状のプラズマ室21と、この下方に連通させて連結され、プラズマ室21よりは口径の大きい筒状の成膜室22とからなる。なおこの真空容器2は接地されてゼロ電位になっている。

【0007】この真空容器2の上端は、開口されてこの部分にマイクロ波を透過する部材例えば石英等の材料で形成された透過窓23が気密に設けられており、真空容器2内の真空状態を維持するようになっている。この透過窓23の外側には、例えば2.45GHzのプラズマ発生用高周波供給手段としての高周波電源部24に接続された導波管25が設けられており、高周波電源部24に発生したマイクロ波Mを導波管25で案内して透過窓23からプラズマ室21内へ導入し得ようになっている。

【0008】プラズマ室21を区画する側壁には例えばその周方向に沿って均等に配置したプラズマガスノズル26が設けられると共にこのノズル26には、図示しないプラズマガス源、例えばArガスやO<sub>2</sub>ガス源が接続されており、プラズマ室21内の上部にArガスやO<sub>2</sub>ガス等のプラズマガスをムラなく均等に供給し得ようになっている。なお図中ノズル26は図面の煩雑化を避けるため2本しか記載していないが、実際にはそれ以上設けている。

【0009】また、プラズマ室21を区画する側壁の外周には、これに接近させて磁界形成手段として例えばリング状の主電磁コイル27が配置されると共に、成膜室22の下方側にはリング状の補助電磁コイル28が配置され、プラズマ室21から成膜室22に亘って上から下に向かう磁界例えば875ガウスの磁界Bを形成し得ようになっている。なお電磁コイルに代えて永久磁石を用いてもよい。

【0010】このようにプラズマ室21内に周波数の制御されたマイクロ波Mと磁界Bとを形成することにより、これらの相互作用により上記ECRプラズマが発生する。この時、前記周波数にて前記導入ガスに共鳴作用が生じてプラズマが高い密度で形成されることになる。すなわちこの装置は、電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマ処理装置を構成することになる。

【0011】一方前記成膜室22の上部即ちプラズマ室21と連通している部分には、リング状の成膜ガス供給部30が設けられており、内周面から成膜ガスが噴出するようになっている。また成膜室22内には、載置台3が昇降自在に設けられている。この載置台3は、例えばアルミニウム製の本体31の上に、ヒータを内蔵した静

電チャック32を設けてなり、静電チャック32の電極33にはウエハWにイオンを引き込むためのバイアス電圧を印加するように例えば高周波電源部34が接続されている。そしてまた成膜室22の底部には排気管35が接続されている。

【0012】次に上述の装置を用いて被処理体であるウエハ10上にCF膜よりなる層間絶縁膜を形成する方法について説明する。まず、真空容器2の側壁に設けた図示しないゲートバルブを開いて図示しない搬送アームにより、例えば表面にアルミニウム配線が形成された被処理体であるウエハ10を図示しないロードロック室から搬入して載置台3上に載置する。

【0013】続いて、このゲートバルブを閉じて内部を密閉した後、排気管35より内部雰囲気を排出して所定の真空度まで真空引きし、プラズマガスノズル26からプラズマ室21内へプラズマ発生用ガス例えばArガスを導入すると共に成膜ガス供給部30から成膜室22内へ成膜ガス例えばCF<sub>4</sub>、ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、ガスを夫々流量60sccm及び30sccmで導入する。そして真空容器2内を例えば0.1Paのプロセス圧に維持し、かつ高周波電源部34により載置台3に13.56MHz、1500Wのバイアス電圧を印加すると共に、載置台3の表面温度を320℃に設定する。

【0014】プラズマ発生用高周波電源部24からの2.45GHzの高周波（マイクロ波）は、導波管25を搬送されて真空容器2の天井部に至り、ここの透過窓23を透過してマイクロ波Mがプラズマ室21内へ導入される。このプラズマ室21内には、電磁コイル27、28により発生した磁界Bが上方から下方に向けて例えば875ガウスの強さで印加されており、この磁界Bとマイクロ波Mとの相互作用でE（電界）×B（磁界）を誘発して電子サイクロトロン共鳴が生じ、この共鳴によりArガスがプラズマ化され、且つ高密度化される。なおArガスを用いることによりプラズマが安定化する。

【0015】プラズマ生成室21より成膜室22内に流れ込んだプラズマ流は、ここに供給されているC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、ガスを活性化させて活性種を形成する。一方プラズマイオンこの例ではArイオンはプラズマ引き込み用のバイアス電圧によりウエハ10に引き込まれ、ウエハ10表面のパターン（凹部）に堆積されたCF膜の角をArイオンのスパッタエッチング作用により削り取って間口を広げながら、CF膜が成膜されて凹部内に埋め込まれる。

【0016】ここで本発明者は成膜ガスとしてC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、ガスとC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、ガスを組み合わせた場合、n、m、k、sと膜質とがどのように対応するかを調べた。ただしn、m、k、sは整数である。実験としては、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、ガスとC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、ガスとの流量を夫々60sccm及び30sccmとし、その他のプロセス条件は上述の実施の形態と同じにして厚さ1μmのCF膜を成膜し、得ら

れたCF膜について比誘電率、密着性及び硬さを調べた。

【0017】C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、ガスとしては、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、F<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>などを用いることができ、またC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、ガスとしてはH<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>などを用いることができる。図2～図4は夫々比誘電率、密着性及び硬さについての結果を示し、横軸にC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、ガスのmとnとの比をとり、縦軸にC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、ガスのsとkとの比をとっている。縦軸と横軸の各値の交点に記載した数値がデータであり、例えば図2でいえばC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、ガスの組み合わせでは、比誘電率は2.3である。ただし最上段のデータはC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、ガスとしてH<sub>2</sub>、ガスを用いたものである。

【0018】比誘電率の測定については、ベアシリコン表面にCF膜を形成し、更にその上にアルミニウム電極を形成し、シリコン層と電極との間に比誘電率メータの電極を接続してCF膜の比誘電率を測定した。密着性の測定については、ベアシリコン表面にCF膜を形成し、このCF膜表面に密着試験子を接着剤で固定し、試験子を引き上げてCF膜がベアシリコンから剥がれたときの試験子単位面積当りの引き上げ力（kg/cm<sup>2</sup>）の大きさを指標とした（セバスタン法）。硬さの測定については島津ダイナミック超微小硬度計DUH-200を用い、稜間隔15度、圧子先端曲率半径0.1μm以下の三角錐圧子により試験荷重500mgf、負荷速度29mgf/sec試験荷重保持時間5secの条件でCF膜に対して押し込み試験を行った。押し込み深さをD（μm）とすると、係数（37.838）×荷重/D<sup>2</sup>を硬さの指標（ダイナミック硬度）とした。

【0019】デバイスの高速化に対応するためには比誘電率が3.0以下好ましくは2.5以下であることが必要であり、この範囲を満足する成膜ガスの組み合わせの範囲を図2中斜線で示す。密着性については上述の試験の場合、200kg/cm<sup>2</sup>以上あればデバイスに組み込んだときに膜剥がれのおそれはなく、この範囲を図3中斜線で示す。硬さについては、あまり小さいと、例えば表面を機械的研磨して平坦化するエッチバック工程が困難になるため、40以上好ましくは50以上であることが必要であり、この範囲を図4中斜線で示す。このような結果に対して考察すると、比を上げるためには膜中のFの比率を多くすればよいが、Fの比率が多過ぎると密着性が悪くかつ硬さが小さくなる。この理由は密着性及び硬さは膜中のC-C結合に寄与していると考えられ、Fの比率が多いと、C-C結合が少なくなるためと考えられる。

【0020】従って比誘電率が低く、かつ十分な密着性、硬さを確保するためには図2～図4の斜線領域がオーバーラップする範囲であることが好ましい。ただし硬さについては、図4の斜線領域から外れている場合CF膜

の表面に硬度の大きい膜を付けて表面を保護する方法もある。図5はC、F、ガス及びC、H、ガスの混合ガスを成膜ガスとした既述のプロセス条件におけるCF膜のX線光電子分光スペクトルの結果を示し、この結果からCF<sub>2</sub>基、CF<sub>3</sub>、CF基及びC-CF<sub>3</sub>基が含まれていることが分かる。

【0021】以上のことから上述の実施の形態で成膜したCF膜は比誘電率が2.4、密着性が412、硬度が192であり、層間絶縁膜として好ましいものであることが分かる。なお上述の例ではC、F、ガス及びC、H、

ガスに加えてH<sub>2</sub>ガスを添加してもよい。  
【0022】本発明の他の実施の形態では、原料ガスであるCF系のガスとして二重結合あるいは三重結合のガス、例えばC<sub>2</sub>F<sub>2</sub>ガスやC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>ガスを用いる。この場合CF膜は熱的安定性に優れているという効果がある。熱的安定性とは、高温になってもF（フッ素）の抜けが少ないということである。即ち上段側及び下段側の各配線層例えばアルミニウム配線を互に電気的に接続するために、層間絶縁膜を成膜した後ビアホールを形成して例えばW（タングステン）の埋め込みが行われるが、この埋め込み工程は例えば450℃程度の温度下で行われる。またビアホールへアルミニウムを流し込む場合もあるが、このリフロー工程は約400℃以上で行われる。このように層間絶縁膜が成膜温度よりも高い温度に\*

	比誘電率	成膜速度（オングストローム／min）
実施例11	2.0	2650
比較例11	2.75	2300

この結果から分かるように原料ガス以外の条件を同じにした場合には実施例11の方がF、CF、CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>の放出量が少なく、熱的安定性が大きいことが分かる。このようにFの抜けが少ないのはC-C結合が三次元網状的に形成され、つまりC-Cのネットワーク構造が形成され、C-F結合が解離してもFが外に抜けにくいのではないかと推測される。そして二重結合や三重結合のC-F系ガスをを用いた場合には、原料ガス自体の重合反応により、ネットワーク構造が形成される、C-F結合のFの解離を必要としない反応機構であるためC-F結合を持ったままのC-C結合が多くなるものと考えられる。

【0025】一方比較例の原料ガスにおいてはC、H、ガスの比率を大きくすることによりC-C結合を多くすることができるが、この場合にはFの比率が低くなってしまい比誘電率が上がってしまう。

【0026】そしてまた本発明では、原料ガスであるCF系のガスとして、一つのCに4個のCF基が結合している分子構造のガス例えばC(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、やC(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、などを単独あるいは既に述べたC、F、ガスやC<sub>2</sub>F<sub>2</sub>ガスなどと混合して用いてもよい。このようにすればC-Cネットワーク構造が作られやすく熱的安定性が大きい。

\*加熱されたときにFが抜けるが、原料ガスとしてCとFとが二重結合あるいは三重結合のガスを用いれば一次結合のガスに比べてFの抜けが少ない。Fの抜けが多いと比誘電率が上がるし、CF膜自体の収縮による膜剥離が起こり、更にはガスとして抜けることからCF膜とW膜との界面での剥離も起こりやすく、またアルミニウム配線のエッチング時に用いられるClとFとの存在下でアルミニウムを腐食するおそれもある。従って熱的安定性が大きい方が望ましい。

（実験例）ここで図1に示すプラズマ成膜装置を用い、C、H、ガス、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>（CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>）ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスを原料ガスとして夫々70sccm、30sccm及び15sccmの流量で成膜室22内に供給し、その他のプロセス条件は先の実施の形態と同様として膜厚が1μmのCF膜を成膜した。これを実施例11とする。またC、F、ガス及びC、H、ガスとして夫々70sccm及び40sccmの流量で供給した以外は実施例11と同様にしてCF膜を成膜した。これを比較例11とする。

【0023】これらのCF膜について、各温度におけるF、CF、CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>の放出量を質量分析計で測定したところ図6(a)、(b)に示す結果が得られた。また比誘電率及び成膜速度は下記の結果であった。

【0024】

【0027】その理由については、図7(a)に示すようにC(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>の場合、C-F結合が切れてそこにCまたはFが結合することになると考えられるが、Cが結合すると、当該Cは点線で囲む4つのC-C結合を有しているため、C-C結合の数が多くなり、しかも各Cに対してC-C結合の連鎖が4方向に広がっていく格好になるため、C-C結合による強固なネットワーク構造が形成される。またC-C結合が4個に対してFの数が12個であるため、全体としてFの数が多く、低い比誘電率を確保することができる。

【0028】これに対してC、F、のように環状構造の場合図7(b)に示すようにある程度強固なネットワーク構造をとることはできるが、C-C結合が4個に対してFの数が8個と少ないため比誘電率が高くなってしまふ。また図7(c)に示すようにC、H<sub>3</sub>のように単純な一次結合の場合、C-F結合が切れたときに必ずCが結合するわけではなくFも結合することから、結果的に三次元方向にC-C結合が連鎖して広がっていきにくく、それ程強固なネットワーク構造をとることができないと考えられる。

（実験例）ここで図1に示すプラズマ成膜装置を用い、C、F、ガス、(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cガス及びC、H<sub>2</sub>ガスを夫々60sccm、40sccm及び20sccmの流

量で供給すると共に圧力を0.18Paとし、その他のプロセス条件は先の実施例11と同様にして膜厚が1μmのCF膜を成膜した。これを実施例21とする。

【0029】またC、F、ガス及びC、H、ガスを夫々100sccm及び20sccmの流量で供給した以外は同様にしてCF膜を成膜した。これを比較例21とする。

【0030】実験例21及び比較例21のCF膜について先の実施例11等と同様に質量分析計で測定を行ったところ図8(a)(b)に示す結果が得られた。また実施例21及び比較例21について比誘電率を調べたところ比誘電率は夫々2.1及び2.7であった。この結果から分かるように実施例21の方が比較例21に比べて比誘電率が低く、また熱的安定性が高い。

【0031】更に本発明において、好ましい原料ガスとしてはCHF系のガスを挙げることができる。CHF系ガスとしてはCH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)、CH<sub>2</sub>F、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)、CH<sub>2</sub>F、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)、CH<sub>2</sub>F、CH<sub>3</sub>F<sub>2</sub>、CHF<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>F及びCH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>などを挙げることができる。この場合次のような利点がある。まずCF系ガスとCH系ガスとの混合ガスに比べて成膜速度が早い。例えばC、F、とC、H、ガスとの混合ガスにおいては図9に示すようにC、F、のFとC、H、のHとが結合してHFとなって飛び、C-C結合が形成されるか、または一方のC、F、のFと他方のC、F、のFとが結合してF<sub>2</sub>となって飛び、C-C結合が形成されることが考えられる。

\*

	成膜速度 (オンゲストローム/min)	硬度
実施例31	4300	200.6
実施例31 (バイアスなし)	6800	80.8
比較例11	2300	106.6
比較例11 (バイアスなし)	3100	56.5

この結果から分かるようにCHF系のガスを用いれば、成膜速度が早く、スループットが向上すると共に硬度の大きなCF膜が得られる。

【0033】以上においてCF膜の膜質とウェハの載置台表面温度との関係を調べるために、既述の実施の形態のプロセス条件(C、F、ガス+C、H、ガスの説明に用いた条件)において載置台表面温度を350℃及び220℃に夫々設定し、成膜されたCF膜について既述の質量分析を行ったところ図11(a)、(b)に示す結果が得られた。この理由については、ウェハ表面における熱エネルギーが高温になる程大きくなり、このため活性種のエネルギーが大きくなってC-C結合が多くなると共にFの離脱が進むものと考えられる。また配線が形成された半導体デバイスについては高温にするといっても450℃程度が限界であるため、C、F、ガスとC、H、ガスとの組み合わせは、350℃程度のプロセス温度で熱的安定性が高くなるので有効な組み合わせである。

\*【0032】F-F結合になるよりはH-F結合になる方が小さなエネルギーで済むが、C、F、の分子の隣りにC、H、の分子がくる確率は、実際には流量比等に応じた確率であるが、単純に考えれば50%である。これに対してCHF系のガスであれば図7に示すようにどの分子もFとHとを備えているので一の分子のFと他の分子のHとが結合しやすくC-C結合が形成されやすいと推測される。このことはガスに与えられるエネルギーが同じであれば成膜速度が早いことを意味している。CHF系のガスを用いる場合比誘電率をできるだけ低く抑えるために、Cの数に比べてFの数が多いガス例えばCHF<sub>3</sub>、ガスなどを用いることが好ましい。またCHF系のガスとCH系のガスとに加えてCF系のガスを添加してもよい。(実験例)ここで図1に示すプラズマ成膜装置を用い、CHF<sub>3</sub>、ガス及びC、H、ガスを夫々60sccm及び30sccmの流量で供給し、その他のプロセス条件は先の実施例11と同様にして膜厚が2.0μmのCF膜を成膜した。これを実施例31とする。この実施例31について先の実施例11等と同様に質量分析計で測定を行ったところ図10に示す結果が得られた。図10の結果と先の図6(b)に示す比較例11とを比べて分かるようにCHF系のガスを用いた方が熱的安定性に優れている。更に実施例31及び比較例21における成膜速度と既述のダイナミック硬度の測定結果を下記に示す。ただしウェハに高周波バイアスを印加しなかった場合の硬度についても参考に記載しておく。

【0034】ここで図1の装置を用いて真空容器2内の圧力とCF膜の膜質、密着性及び成膜速度との関係を調べたところ図12及び図13の結果が得られた。図12は載置台3へ印加されるバイアス電力と成膜速度との関係を圧力毎に求めた結果である。プロセス条件については、マイクロ波のパワーを2.7kw、C、F、ガス、C、H、ガス及びArガスの流量を夫々60sccm、30sccm及び150sccmとし、載置台の表面温度を200℃とした。磁場などの他の条件は先の実施の形態で述べた条件と同様である。

【0035】図12の結果から分かるように圧力が高くなる程、またバイアス電力が大きくなる程成膜速度が遅くなっている。これは圧力が高くなるとイオンの平均自由行程が短くなり、イオンと分子の衝突エネルギーが小さくなるので活性種が膜内に取り込まれる速度が遅くなると考えられる。またバイアス電力を大きくすると、イオンによるエッチング効果が大きくなり成膜速度が遅くなると考えられる。

【0036】本発明者は圧力を低くするとイオンの平均自由行程が長くなり、活性種が膜内に取り込まれる速度が早くなって、緻密な膜ができるのではないかと推測を基にCF膜とその下地膜との例ではシリコン基板との密着性を膜応力（ストレス）という点から調べた。

【0037】図13は、図12のデータをとったときのプロセス条件の中でバイアス電力を0Wとし、シリコン基板上に得られたCF膜についてストレスの大きさと膜剥離の有無を調べた結果である。ただし圧力を1.2Pa、1.5Paに設定してプロセスを行った場合について併せて示してある。ストレスの計算は次式により行った。

$$【0038】S = E(D)^2 / 6(1 - \nu)RT$$

ただしS：ストレス、E：シリコン基板のヤング率、 $\nu$ ：シリコン基板のポアソン比、D：シリコン基板の厚さ、R：ウェハ全体の湾曲半径、T：CF膜の膜厚（TはDよりも十分に小さいものとする）

ストレスにおける圧縮、引張りとは、CF膜から見てシリコン基板がどのような力をかけているかの区別であり、このようなストレスが作用するのは、ウェハが室温に戻るときに材料によって収縮に差が生じるからである。そして図14に示すようにCF膜が緻密になろうとする場合には後から順次Cが膜内に潜り込んでくるのでCF膜自体が広がろうとし、シリコン基板はその伸びを抑えようとするのでCF膜がシリコン基板から圧縮をかけることになる。

【0039】これに対してCF膜の緻密性が悪い場合にはCF膜自体が縮まろうとするので、CF膜がシリコン基板から引張られることになるが、引張りのストレスがかかると膜が剥がれやすくなる。膜剥がれの有無を調べる方法は、粘着テープをCF膜の表面に貼り付け、このテープを剥がすときにCF膜がシリコン基板から剥がれるか否かを見ることによって行った。

【0040】なお従来のSiO<sub>2</sub>膜も同様の傾向にあるが、SiO<sub>2</sub>の場合にはシリコンと熱膨張係数の差が大きいので、膜の緻密性の影響以前に、大きな圧縮応力が作用しているので両者の密着性が高い。

【0041】図13の結果から膜剥がれを防止するためには圧力を1Pa以下にすることが好ましい。また埋め込み時にイオンによる凹部の肩部分のエッチング特性を確保して良好な埋め込みを行うためにはバイアス電力は少なくとも500W程度は必要と考えられるが、このとき成膜速度として4000オングストローム/min以上を確保しようとする図12のグラフから圧力は1Pa以下であることが好ましい。この成膜速度の大きさは、1μmのCF膜の成膜するにあたって、クリーニング工程も考慮して、1時間当たり10～11枚の処理をしようとする場合に逆算して求めたものである。

【0042】また図12のデータをとったときのプロセス条件においてバイアス電力を1500Wとし、0.2

Pa及び1Paにおいて夫々埋め込み可能なアスペクト比（凹部の深さ／幅）を調べたところ夫々2及び0.8であった。従って圧力が低い方が埋め込み特性が良いといえる。更にまた圧力が低い方が、分子とイオンの衝突エネルギーが大きいため、活性種のエネルギーが大きくなり、C-C結合が多くなると共に膜中のFを叩き出し、C-C結合を多くして熱的安定性が大きくなると推測される。

【0043】次いでマイクロ波電力の大きさとCF膜と密着性との関係について調べるために、マイクロ波電力を1000W、1500W、2000W、2500W、2700W、3000W、3500Wに夫々設定して厚さ10000オングストロームのCF膜を8インチウェハ上に成膜し、既述したセバスチャン法によって密着性を測定したところ図15に示す結果が得られた。マイクロ波電力以外のプロセス条件は、同様の条件とし、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>ガス、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス及びArガスを夫々60sccm、30sccm及び150sccmの流量で供給し、圧力を0.2Pa、載置台表面温度を320℃、載置台3のバイアス電力を1500Wに夫々設定した。その他の条件は既述の実施の形態の場合と同じである。

【0044】図15の結果から分かるようにマイクロ波電力を大きくするにつれてCF膜の密着性が向上し、既述のようにデバイスに組み込むための実用性からすると密着性は200kg/cm<sup>2</sup>以上であることが好ましいことから、密着性という点からだけするとマイクロ波電力は1000W以上であることが必要である。一方各マイクロ波電力毎に、得られたCF膜の面内の膜厚の均一性を調べたところ図16に示す結果となり、実用上膜厚均一性は20%以下であることが好ましいことから、密着性のデータと合わせるとマイクロ波電力は2000W以上であることが望ましい。この例では真空容器2内の容積が0.2m<sup>3</sup>であることから、真空容器2の単位容積当りに必要なマイクロ波電力は10000W/m<sup>3</sup>以上である。マイクロ波電力が2000W以上の条件で成膜されたCF膜の硬さについても調べたところ十分に硬度が得られていた。マイクロ波電力を大きくすると密着性が向上するのは、成膜ガスの活性種のエネルギーが大きく、C-C結合の数が多くなるのではないかと推測される。また膜厚均一性が向上するのはプラズマ密度の均一性が向上するからであると考えられる。

【0045】更にまたマイクロ波電力を2700Wに設定し、載置台のバイアス電力を変えてCF膜の密着性及び面内膜厚の均一性に対するバイアス電力の依存性を調べたところ図17及び図18に示す結果が得られた。他のプロセス条件は図15に示すデータを測定したときと同一条件である。この結果からバイアス電力の大きさは1000W以上であることが好ましい。この例では載置台3の上面の面積は3.14×10<sup>-2</sup>m<sup>2</sup>であることから、単位面積当りの好ましい電力は3.14W/m<sup>2</sup>以

上である。なおこのような条件におけるCF膜の比誘電率は3.0以下と十分低いものであった。

【0046】図19は埋め込み特性に対するバイアス電力の依存性を調べたものであり、プロセス条件は図17、図18のデータをとったときと同じである。図19中○は良好な埋め込みができたことを示し、×印はボイドが発生したことを示す。埋め込みに使用したアルミニウム配線間の幅は0.4 $\mu$ mである。この結果からバイアス電力を大きくすると埋め込み特性が良くなることが分かる。その理由は、イオンによる凹部の肩部のスパッタエッチング効果が大きくなるためであると考えられる。

【0047】次いで本発明の他の実施の形態について説明する。この実施の形態では原料ガスにO<sub>2</sub>ガスを添加することにより埋め込み特性を良くしようとするものである。一般に配線間に絶縁膜を埋め込む場合、埋め込み途中で凹部の両肩の部分が膨らんできて間口が塞がってしまうため、載置台にバイアス電力を印加してArイオンをウエハ上に垂直に引き込み、間口を削りながら成膜を行っているが、アスペクト比が4を越えるとArスパッタの効果あまり発揮されなくなり、ボイド（空隙）が形成されやすくなる。

【0048】そこで本発明者は、CF膜がO<sub>2</sub>と化学反応を起こしてCO<sub>2</sub>となって除去されていく（化学的エッチングされていく）ことに着目し、図1に示す成膜ガス供給部30から成膜ガス例えばC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスに加えてO<sub>2</sub>ガスを供給することにより高アスペクト比における埋め込みを向上させることを考えた。

【0049】図20はO<sub>2</sub>ガスを連続的に添加した場合のアルミニウム配線間の埋め込みを行う様子を示す図である。O<sub>2</sub>ガスは活性化されてCF膜のCと反応してCO<sub>2</sub>となりCF膜を化学的にエッチングすると考えられるので、このエッチングと成膜とが同時に進行する。この化学的エッチングは後述の埋め込み特性の実験例からも分かるようにArスパッタの作用よりも大きく、つまりCF膜に対してはO<sub>2</sub>によるエッチング速度がArイオンによるエッチング速度よりも大きいと考えられる。ただしこの発明では従来のArイオンによるスパッタエッチング効果と併用してもよい。

【0050】Arガスをプラズマガスとして用いた場合、成膜ガス供給部から供給されたO<sub>2</sub>ガスはプラズマのエネルギーにより、更に電子サイクロトロン共鳴により活性化されてイオンになり、このため載置台のバイアス電力によりウエハに対して高い垂直性で衝突する。この結果図20に示すように特に肩部（間口の部分）のエッチング速度が大きいため、十分に間口を広げながら埋め込みが行われるため、アスペクト比が高い凹部に対しても埋め込みを行うことができる。これに対してArイオンのみのスパッタエッチングではエッチング速度が小さいため、アスペクト比が大きい凹部を埋め込む場合に

は、埋め込みに対して間口のエッチングが追いつかなくなりボイドが形成されやすくなってしまう。

【0051】O<sub>2</sub>ガスの効果を確認するために、図1に示す装置を用い、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス及びO<sub>2</sub>ガスを成膜ガス供給部から夫々60sccm、30sccm及び20sccmの流量で供給した場合と、O<sub>2</sub>ガスを添加しなかった場合とにおいて、アルミニウム配線間が0.2 $\mu$ mである凹部の埋め込み試験を行ったところ、O<sub>2</sub>ガスを添加しなかった場合にはアスペクト比が4を越えるとボイドの発生が見られたが、O<sub>2</sub>ガスを添加した場合にはアスペクト比が5であってもボイドの発生がなく、良好な埋め込みを行うことができた。

【0052】ただしこの実験において、マイクロ波電力を2700W、載置台のバイアス電力を1500W、圧力を0.2Pa、載置台の表面温度を350℃に夫々設定しており、その他の条件は既述の実施の形態の条件と同様である。

【0053】また上述のようにO<sub>2</sub>ガスによる化学的エッチングを利用して埋め込みを行う手法としては、はじめはO<sub>2</sub>ガスを供給せずに成膜ガスであるC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスによる成膜を行い、途中で成膜ガスの供給からO<sub>2</sub>ガスの供給に切り替えてエッチングを行い、その後再びO<sub>2</sub>ガスの供給から成膜ガスの供給に切り替えるようにしてもよい。

【0054】図21はこのような方法によりプロセスが行われる様子を示す図であり、図21(a)は例えばリン、ボロンドープSiO<sub>2</sub>膜の上にアルミニウム配線4が形成された状態を示している。この表面に対してC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスにより成膜を行うと図21(b)に示すように配線4間がCF膜42により埋め込まれるが、アスペクト比が大きいとボイド41が形成される。

【0055】続いてO<sub>2</sub>ガスによりCF膜42をエッチングすると、図21(c)に示すように配線4の側壁にCF膜42が残存し、間口側が広く、奥の方が狭い凹部43が形成された格好になる。その後再びO<sub>2</sub>ガスから成膜ガスに切り替えて成膜を行うと、図21(d)に示すようにボイドのない良好な埋め込みが行われる。

【0056】成膜ガスからO<sub>2</sub>ガスに切り替えるタイミングは、この例に限らず、例えば上記の図20に示すように間口が塞がりかけたときであってもよいし、その他のタイミングでもよい。また成膜ガスとO<sub>2</sub>ガスとの切り替えは、上述のように1回に限らず一工程の中で2度以上行ってもよい。更にO<sub>2</sub>ガスを供給するときに同時に成膜ガスを供給するようにしてもよい。

【0057】このような方法の効果を確認するために図1に示す装置を用い、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス夫々60sccm及び30sccmの流量で60秒間供給し、次いでO<sub>2</sub>ガス50sccmに切り替えて60秒間エッチングを行い、更にC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス



に切り替えて120秒間成膜を行ったところ、配線間距離0.2 $\mu$ mアスペクト比が4であるアルミニウム配線間の凹部に良好な埋め込みを行うことができた。

【0058】ただしこの実験において、マイクロ波電力を2700W、載置台のバイアス電力を1500W、圧力を0.2Pa、載置台の表面温度を350℃に夫々設定しており、その他の条件は既述の実施の形態の条件と同様である。

【0059】次に本発明の他の実施の形態について説明する。この実施の形態はプラズマを発生させるための電気エネルギーを、あるデューティ比をもってパルス状に印加する方法である。ECRプラズマ装置を例にとって説明すると、装置構成については図22に示すようにマイクロ波発振部としてパルスマイクロ波電源51を用いると共に載置台3へのバイアス電源としてパルス高周波電源52を用い、これら電源51、52の同期をとる同期回路53を設けている。ここでパルスマイクロ波電源51とは、例えば2.45GHzのマイクロ波を出力する高周波電源を備え、ここからのマイクロ波を、同期回路53から出力される例えば10Hz~10KHzの

パルスによりオン、オフして出力するものであり、いわばマイクロ波をパルスにより変調している。またパルス高周波電源52とは例えば13.56MHzの高周波を出力する高周波電源を備え、ここからの高周波を、前記パルスによりオン、オフして出力するものである。図23に電源51、52の電力波形の一例を示す。図中模式的にパルス波形を描いてあるが、実際にはこのパルスがオンのときには2.45GHz、(あるいは13.56MHz)の電力波形が含まれている。

【0060】このような方法による利点について説明する。従来のようにマイクロ波を連続発振させてプラズマを発生させると、発振の開始時には電子温度が急激に上昇する。そして電子が雪崩現象で次々に分子に衝突し、電子の温度が平均化して例えば12eVから4eVまで下がる。これに伴いプラズマ密度も例えば $10^{11}$ 個/cm<sup>3</sup>に飽和し、安定状態になる。この様子を図24に示す。

【0061】これに対してパルス発振は、オン、オフを繰り返すのでオンになる度に上記の連続発振の初期の過渡現象が起こり、従って電子温度が急激に上昇する状態が連続的に維持されることになる。この様子を図25に示す。パルス発振とすることにより電子温度が上昇し、成膜時に有効となるラジカル、特に高エネルギーのラジカルの数が多くなり、この結果成膜速度が早くなる上、ラジカルが膜の奥まで押し込まれるので緻密な膜となる。

【0062】C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガス及びArガスを夫々60sccm、30sccm、及び150sccmで供給し、電源51、52のパルス周波数を300Hzとし、デューティ比を種々変えたときの成膜速度を

調べたところ図26に示す結果が得られた。他のプロセス条件については、マイクロ波電力及びバイアス電力を夫々2700W及び1500W、圧力を0.2Paとし、載置台の表面温度を320℃とし、その他の条件は既述の実施の形態と同様である。

【0063】パルスプラズマを利用してデューティ比を100%から40%まで下げるに従い、電子温度の高いプラズマを生成することが可能になり、結果として、成膜に寄与する活性種のエネルギーを高め、成膜速度が上昇する。

【0064】デューティ比を更に、40%以下に低下すると、成膜速度の低下現象が観察される。これは、パルス電力の印加と同時に、電子温度の高いプラズマが生成されるが、雪崩現象が十分に生じる前にパルス電力がオフになり、結果として、成膜に寄与する活性種の生成量が減少したためであると考えられる。従ってデューティ比を最適化することにより、成膜速度を向上することが可能である。

【0065】このようにパルスプラズマを利用する方法においては、バイアス電力の印加については従来のような高周波を印加するようにしてもよいし、CF膜以外の膜例えばSiO<sub>2</sub>膜の成膜を行う場合に適用してもよい。以上において本発明はECRプラズマ処理装置以外のプラズマ処理装置、に適用してもよい。

【0066】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、例えば層間絶縁膜に適した膜質の良いCF膜を成膜することができ、また早い成膜速度が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプラズマ成膜方法を実施するために用いるプラズマ処理装置の一例を示す縦断側面図である。

【図2】成膜ガスの種類とCF膜の比誘電率との関係を示す特性図である。

【図3】成膜ガスの種類とCF膜の密着性を示す特性図である。

【図4】成膜ガスの種類とCF膜の硬さとの関係を示す特性図である。

【図5】CF膜のX線光電子分光スペクトルの結果を示す特性図である。

【図6】CF膜について温度を変化させたときに発生する気体の質量分析の結果を示す特性図である。

【図7】成膜ガスの分子構造を示す説明図である。

【図8】CF膜について温度を変化させたときに発生する気体の質量分析の結果を示す特性図である。

【図9】成膜ガスの反応の様子を示す説明図である。

【図10】CF膜について温度を変化させたときに発生する気体の質量分析の結果を示す特性図である。

【図11】CF膜について温度を変化させたときに発生する気体の質量分析の結果を示す特性図である。

【図12】プロセス圧力別のバイアス電力と成膜速度と

【図 13】プロセス圧力と CF 膜のストレスとの関係を示す説明図である。

【図15】CF膜の密着性に対するマイクロ波電力の依存性を示す説明図である。

【図16】CF膜の膜厚均一性に対するマイクロ波電力の依存性を示す説明図である。

【図 17】CF 膜の密着性に対するバイアス電力の依存性を示す説明図である。

【図18】CF膜の膜厚均一性に対するバイアス電力の依存性を示す説明図である。

【図19】バイアス電力と埋め込み可能な凹部のアスペクト比との関係を示す説明図である。

【図20】CF膜による配線間の埋め込みの様子を示す説明図である。

【図 21】CF 膜による配線間の埋め込みの様子を示す説明図である。

【図 22】本発明の他の実施の形態に用いられるプラズマ処理装置の概略構成を示す説明図である。

【図23】マイクロ波電源及びバイアス電源をオン、オフする様子を示す波形図である。

\*

\*【図24】マイクロ波電力、プラズマ密度、及び電子温度の関係を示す特性図である。

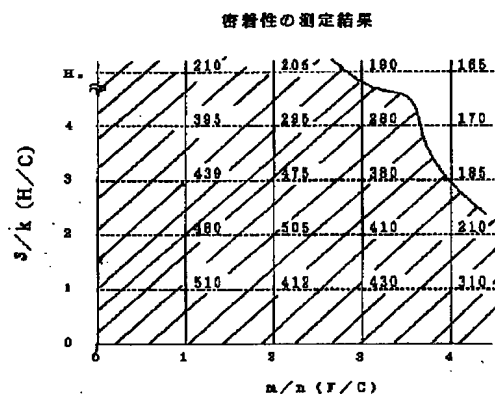
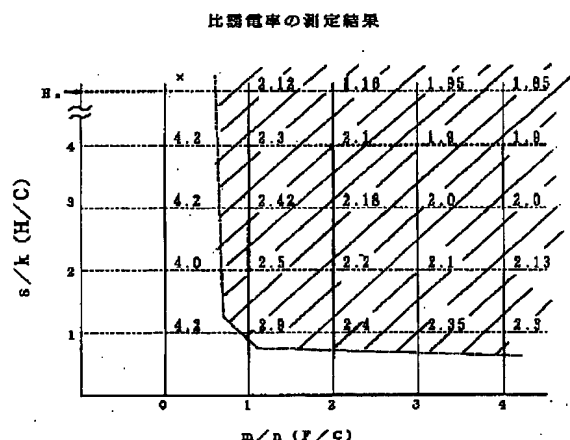
【図25】マイクロ波電力、プラズマ密度、及び電子温度の関係を示す特性図である。

【図26】マイクロ波電力及びバイアス電力をオン、オフしたときのデューティ比と成膜速度との関係を示す特性図である。

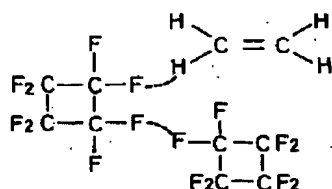
【符号の説明】

- 1 プラズマ処理装置
- 2 真空容器
- 2 1 プラズマ室
- 2 2 成膜室
- 2 4 マイクロ波電源
- 2 6 プラズマガスノズル
- 2 7 主電磁コイル
- 2 8 補助電磁コイル
- 3 載置台
- 3 0 成膜ガス供給部
- 3 2 ヒータ
- 3 4 バイアス電源
- 4 アルミニウム配線
- 4 1 ボイド
- 4 2 C F 膜

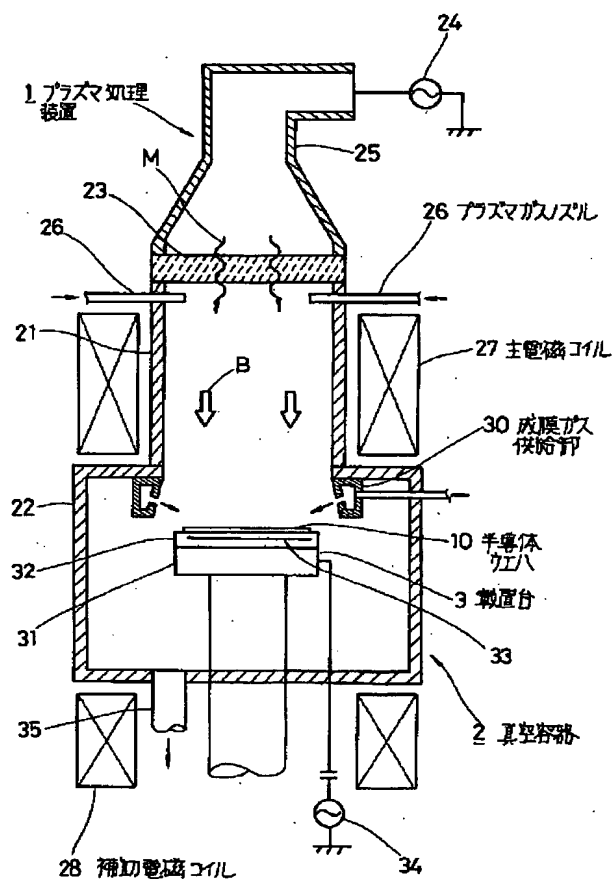
【図3】



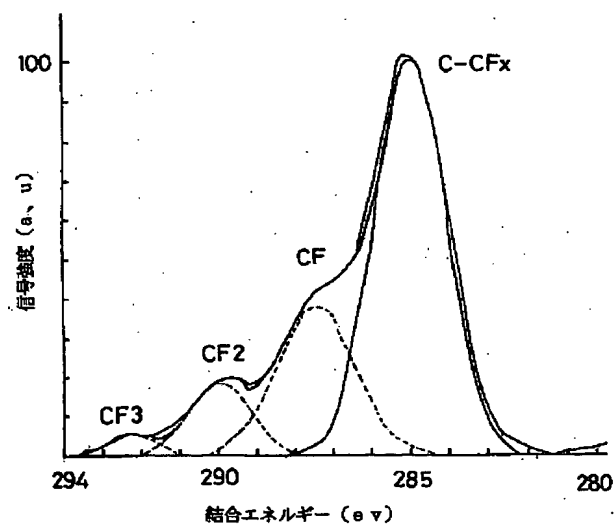
【图9】



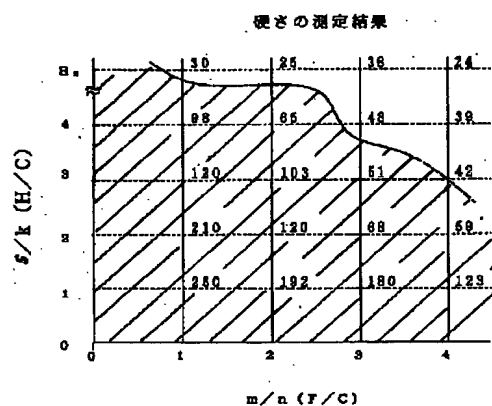
【図1】



【図5】

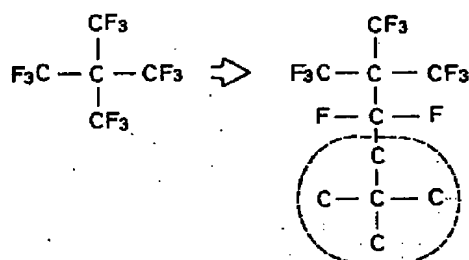


【図4】

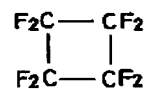


【図7】

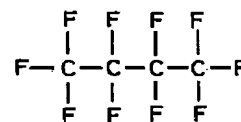
(a)



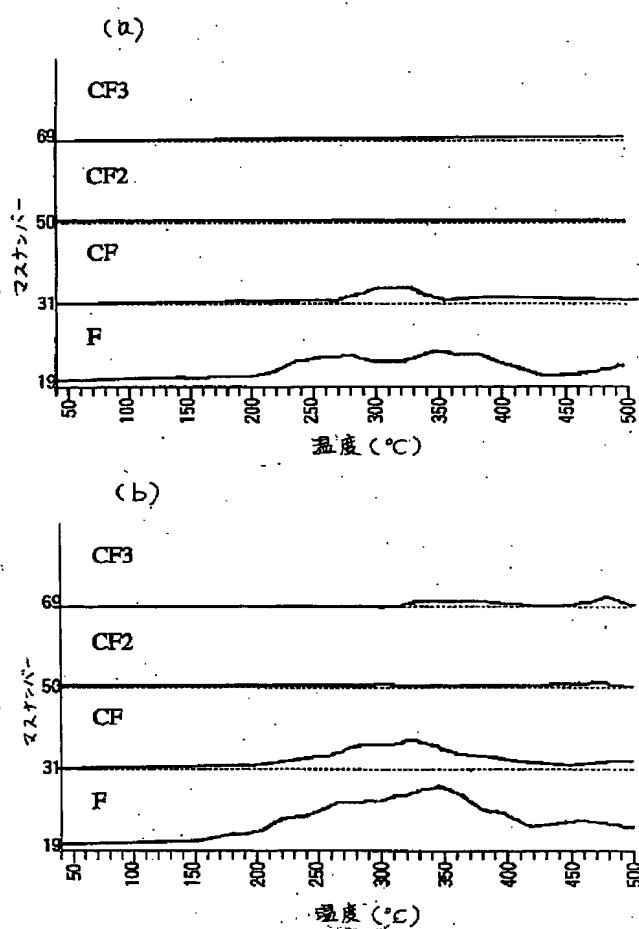
(b)



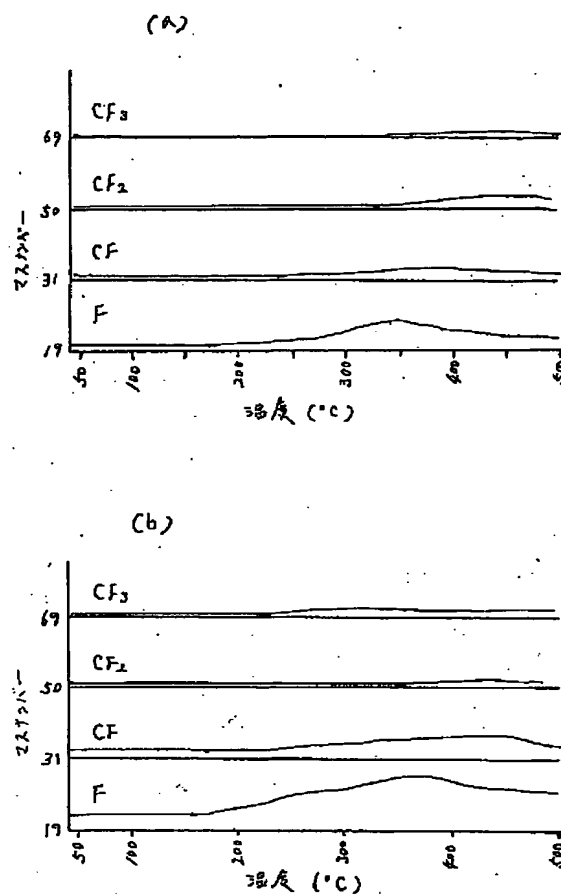
(c)



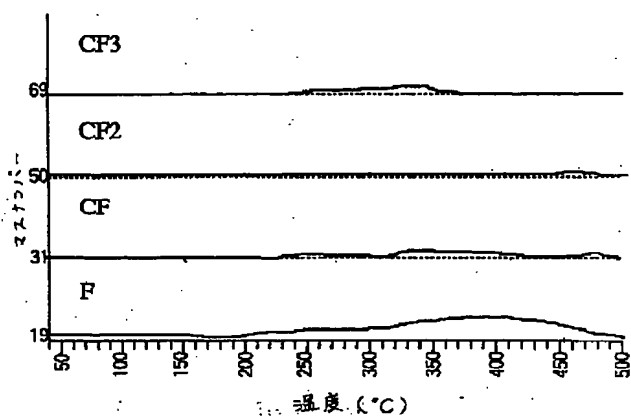
【図6】



【図8】



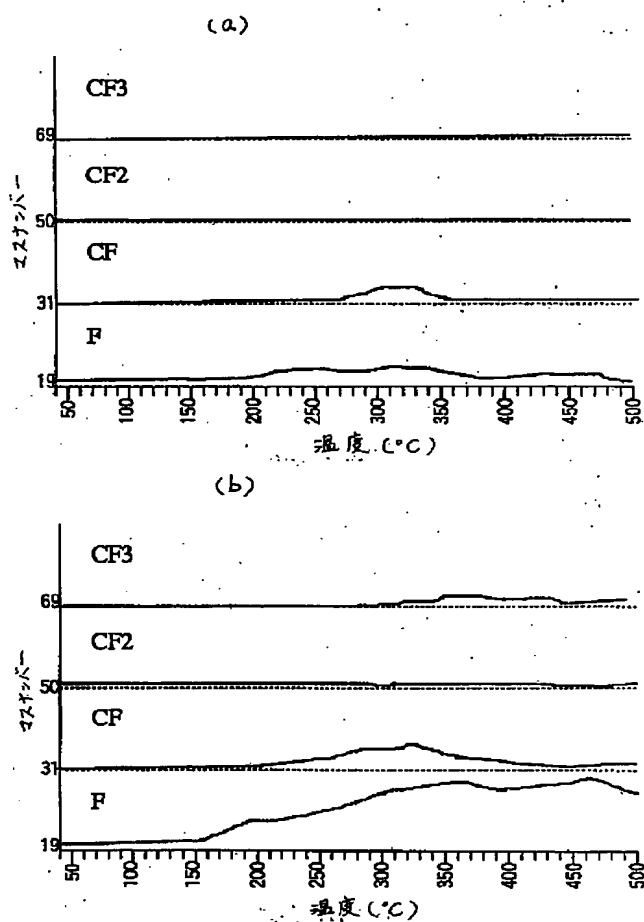
【図10】



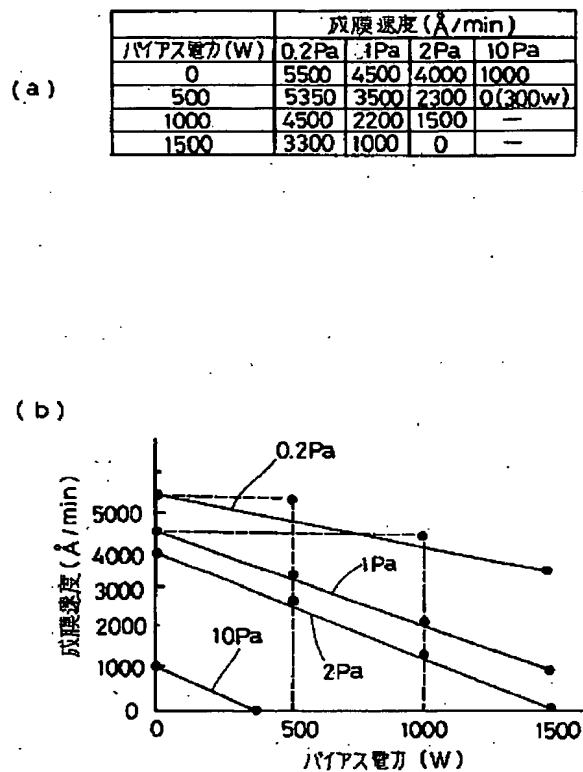
【図13】

圧力 (Pa)	ストレス (dynes/cm <sup>2</sup> )	膜剥がれテスト
0.2	$-1.2 \times 10^8$ (圧縮)	剥がれなし
1.0	$-6.9 \times 10^7$ (圧縮)	剥がれなし
1.2	$1.1 \times 10^8$ (引張り)	剥がれあり
1.5	$1.9 \times 10^8$ (引張り)	剥がれあり
2	$3.0 \times 10^8$ (引張り)	剥がれあり
10	測定不能	成膜時に既に剥がれている

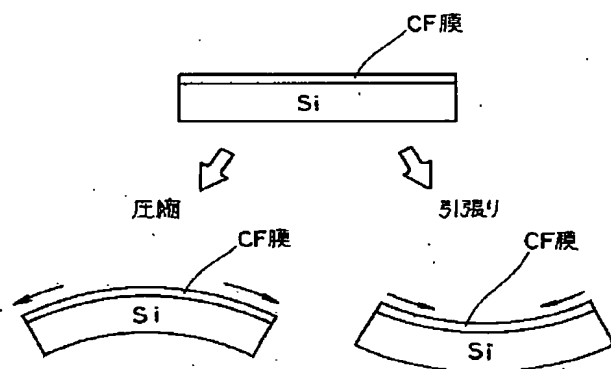
【図11】



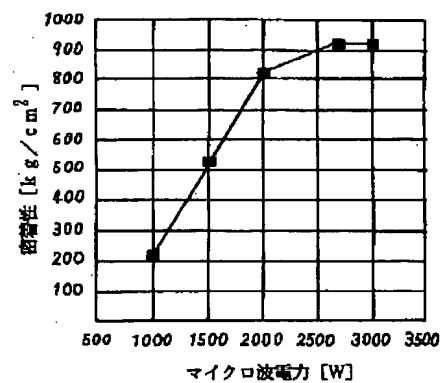
【図12】



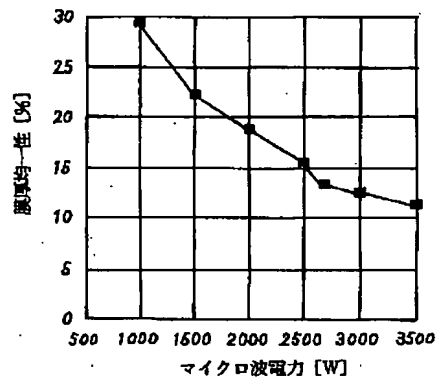
【図14】



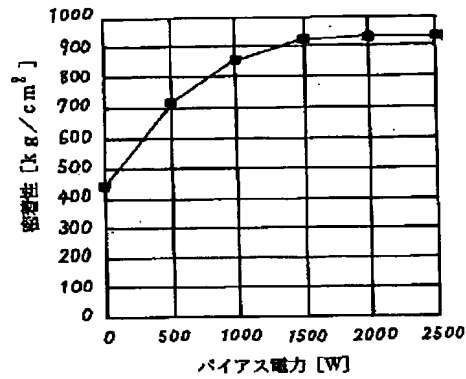
【図15】



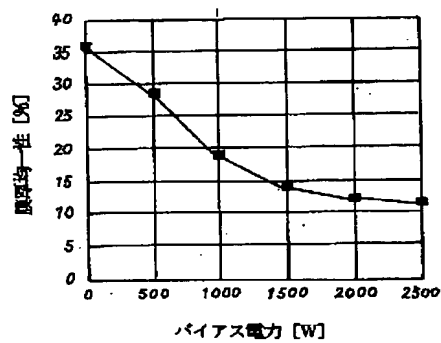
【図16】



【図17】



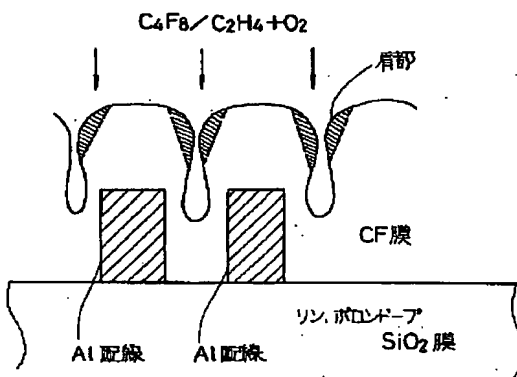
【図18】



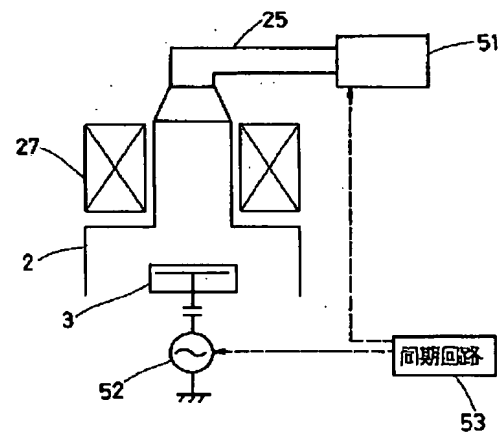
【図19】

バイアス電力 (W)	アスペクト比					
	0.8	1.0	1.5	2.0	1.5	3.0
0	×	×	×	×	×	×
500	○	×	×	×	×	×
1000	○	○	○	×	×	×
1500	○	○	○	○	×	×
2000	○	○	○	○	○	○
2500	○	○	○	○	○	○

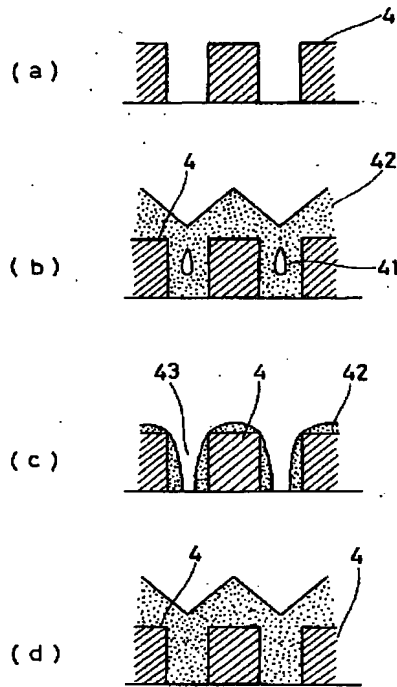
【図20】



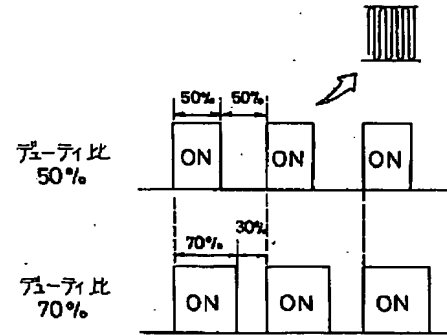
【図22】



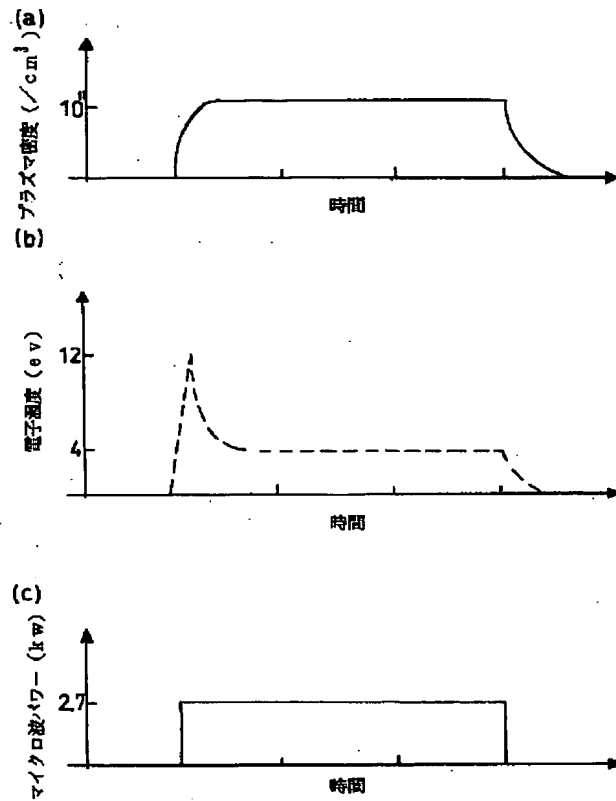
【図21】



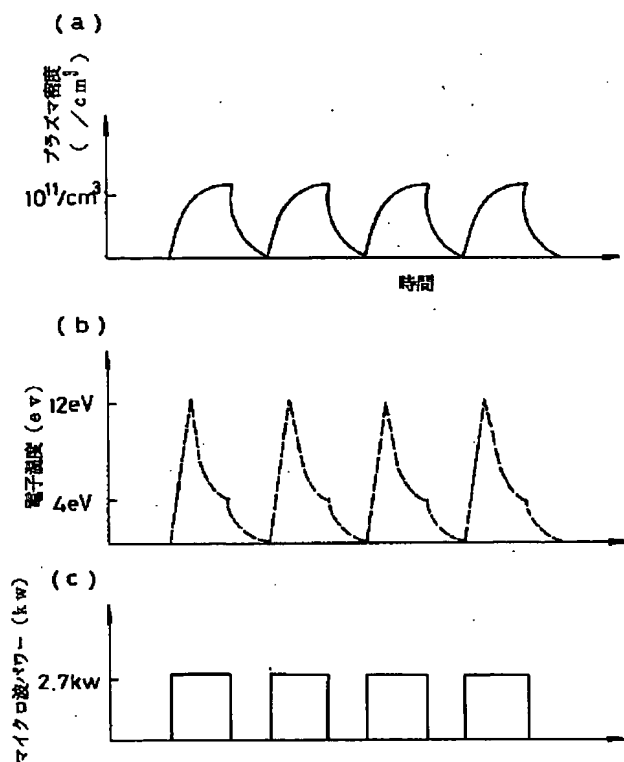
【図23】



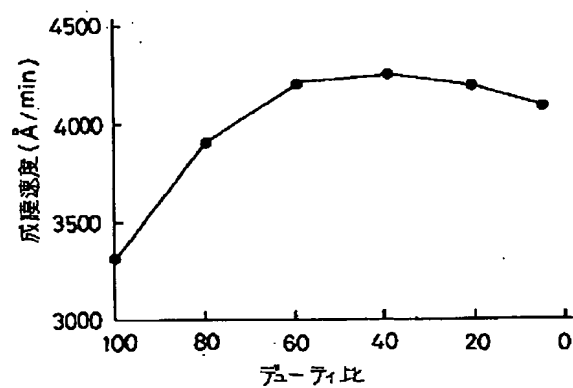
【図24】



【図25】



【図26】



【手続補正書】

【提出日】平成9年1月24日

【手続補正2】

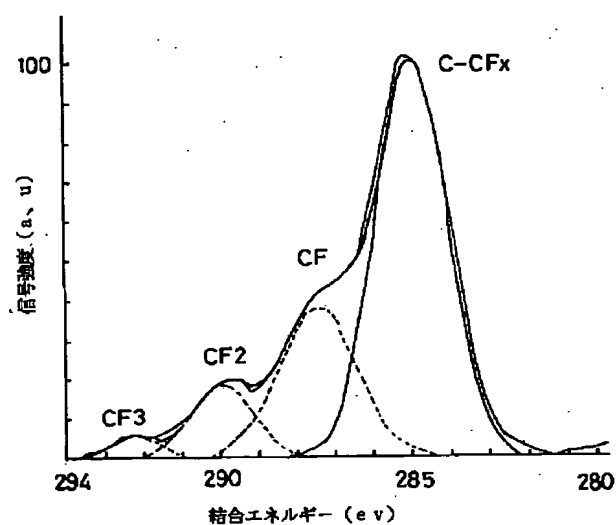
【補正対象書類名】図面

\*【補正対象項目名】全図

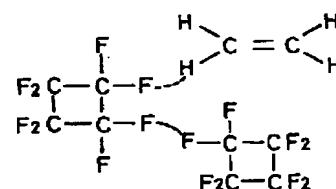
【補正方法】変更

\*【補正内容】

【図5】

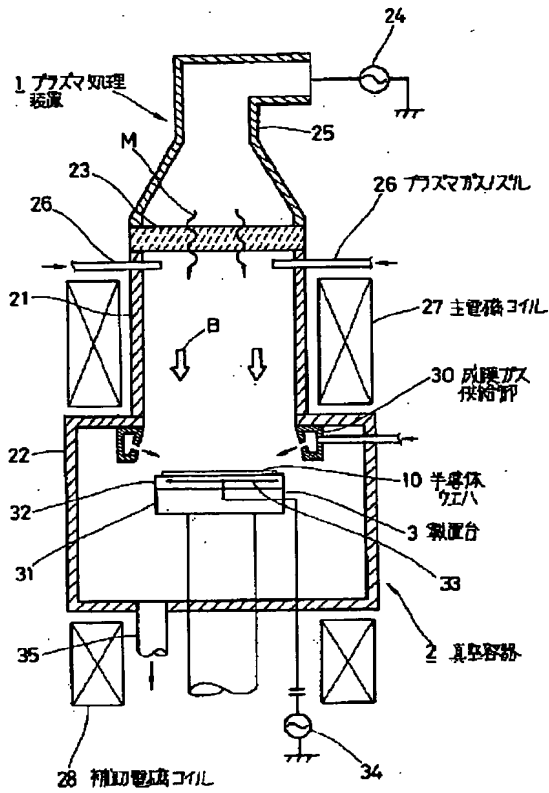


【図9】



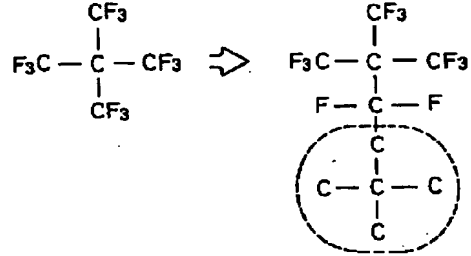


【図1】

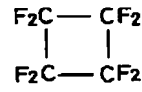


【図7】

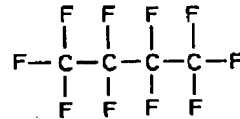
(a)



(b)

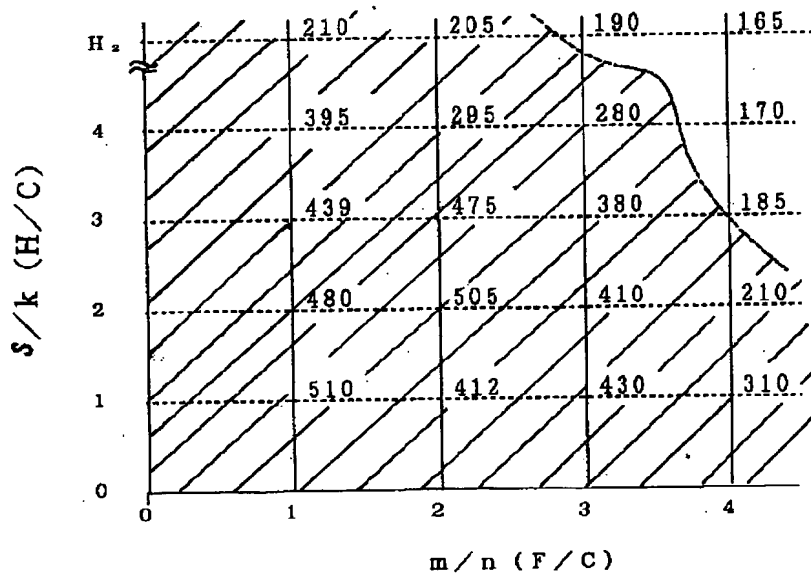


(c)

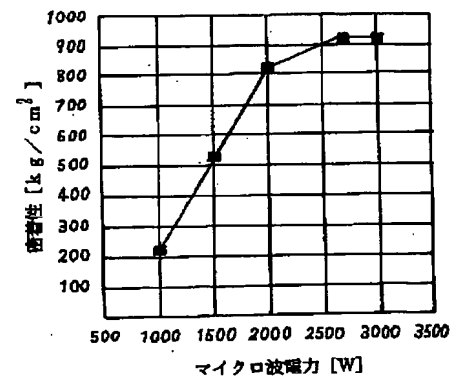


【図3】

密着性の測定結果

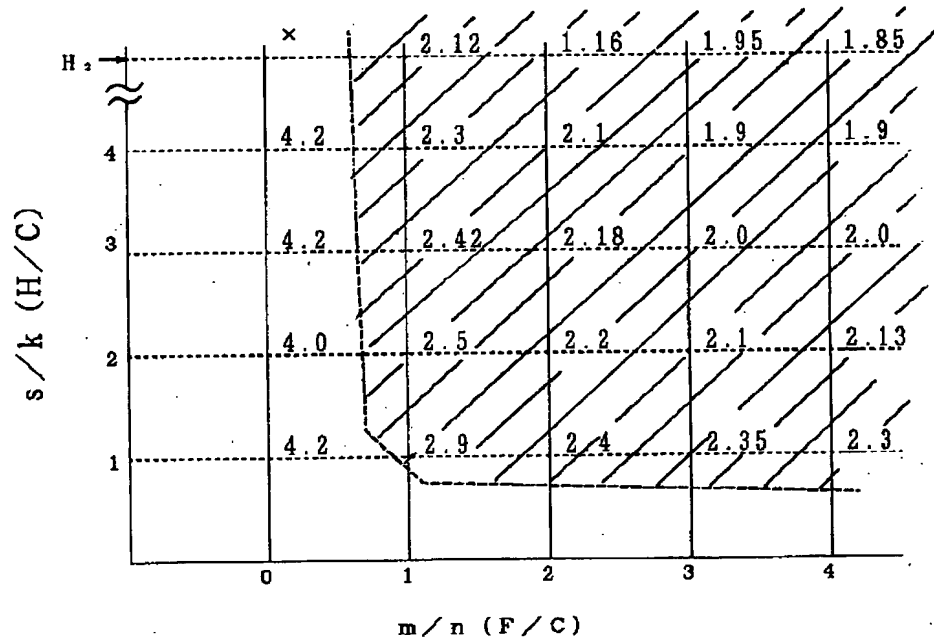


【図15】



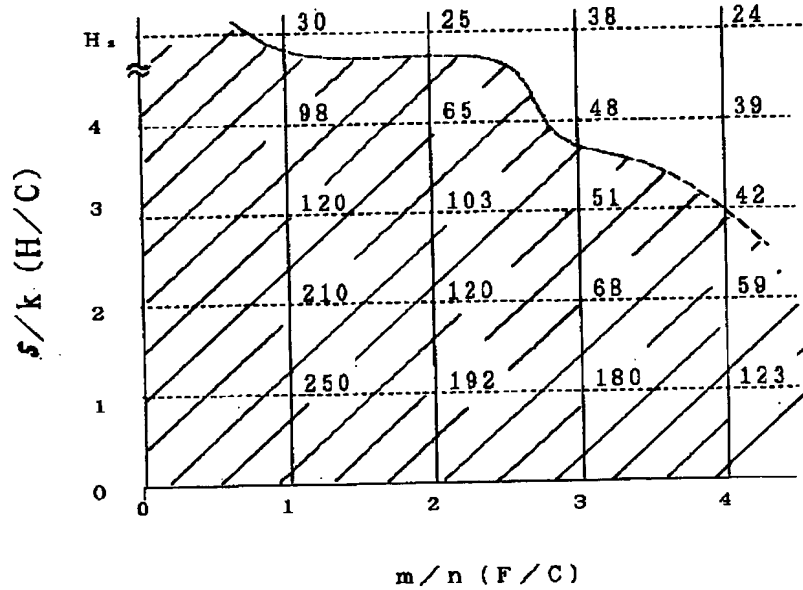
【図2】

## 比誘電率の測定結果

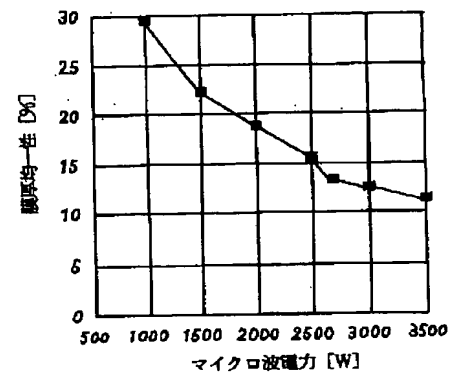


【図4】

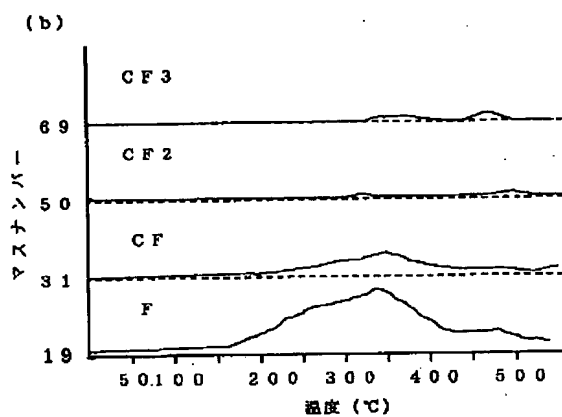
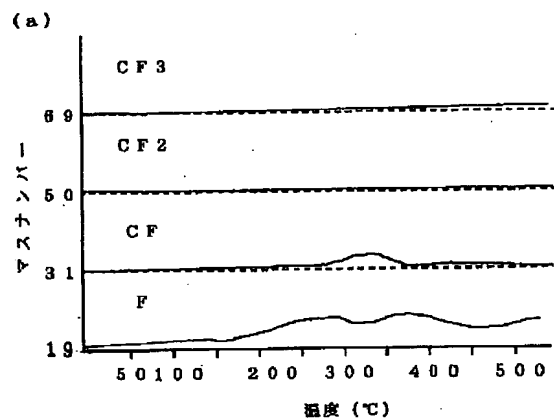
## 硬さの測定結果



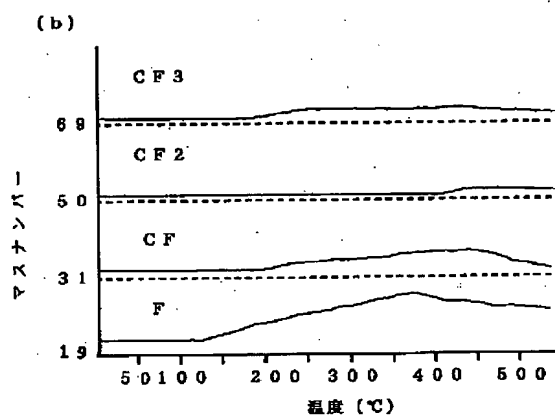
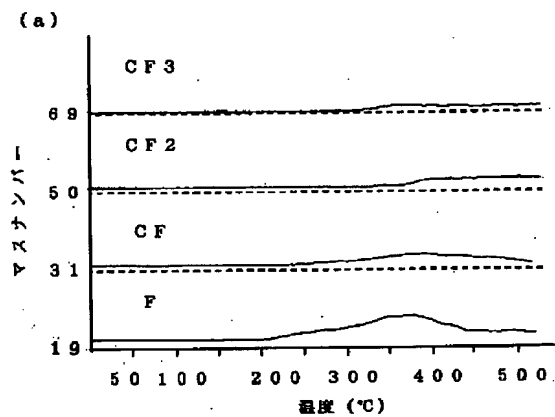
【図16】



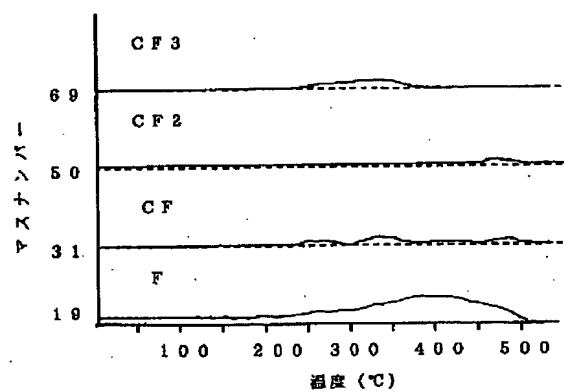
【図6】



【図8】



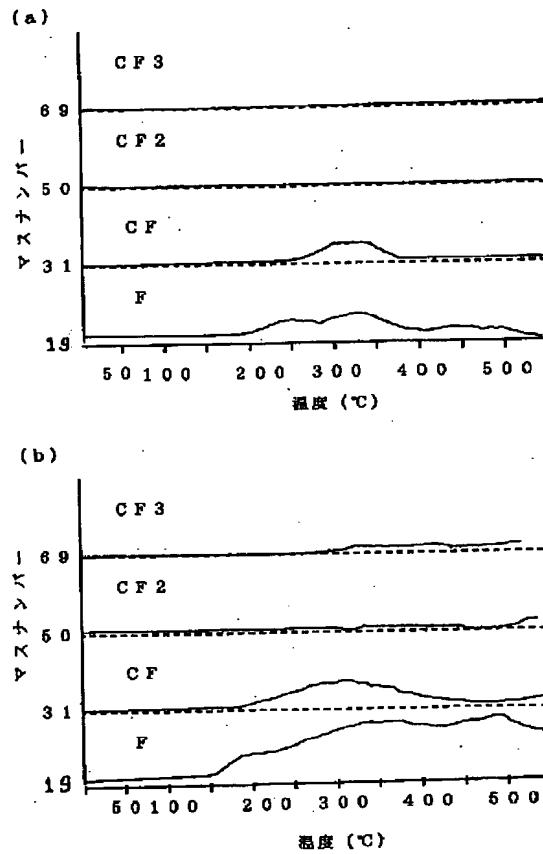
【図10】



【図13】

圧力 (Pa)	ストレス (dynes/cm <sup>2</sup> )	膜剥がれテスト
0.2	$-1.2 \times 10^8$ (圧縮)	剥がれなし
1.0	$-6.9 \times 10^7$ (圧縮)	剥がれなし
1.2	$1.1 \times 10^8$ (引張り)	剥がれあり
1.5	$1.9 \times 10^8$ (引張り)	剥がれあり
2	$3.0 \times 10^8$ (引張り)	剥がれあり
10	測定不能	成膜時に既に剥がれている

【図11】

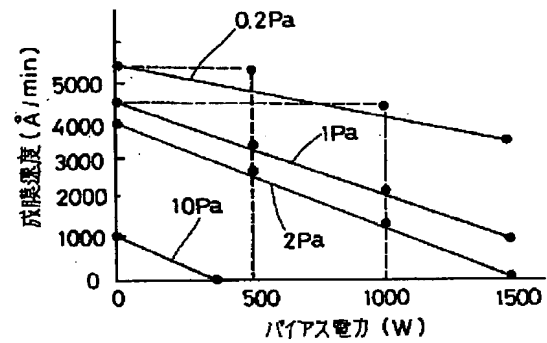


【図12】

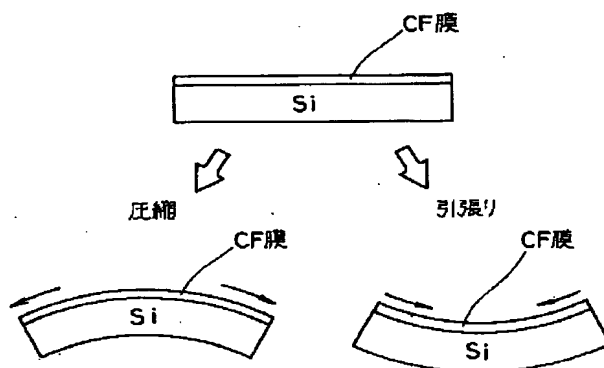
(a)

バイアス電力 (W)	成膜速度 (Å/min)			
	0.2Pa	1Pa	2Pa	10Pa
0	5500	4500	4000	1000
500	5350	3500	2300	0 (300w)
1000	4500	2200	1500	—
1500	3300	1000	0	—

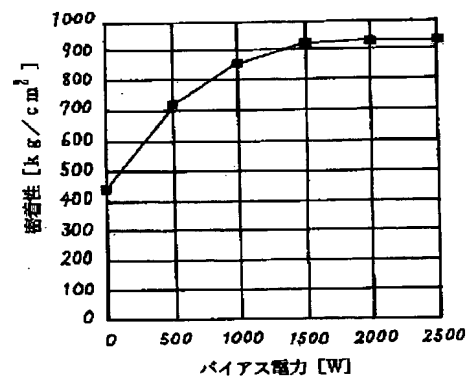
(b)



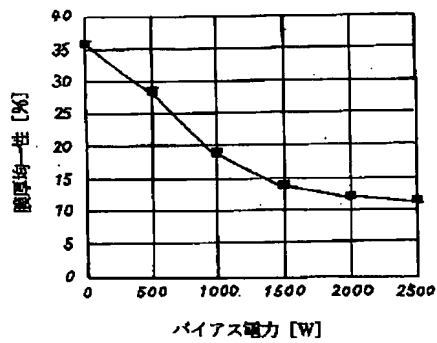
【図14】



【図17】



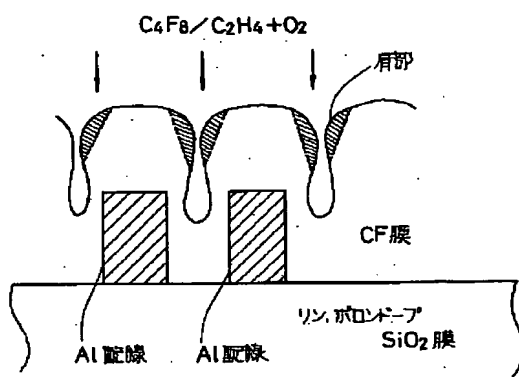
【図18】



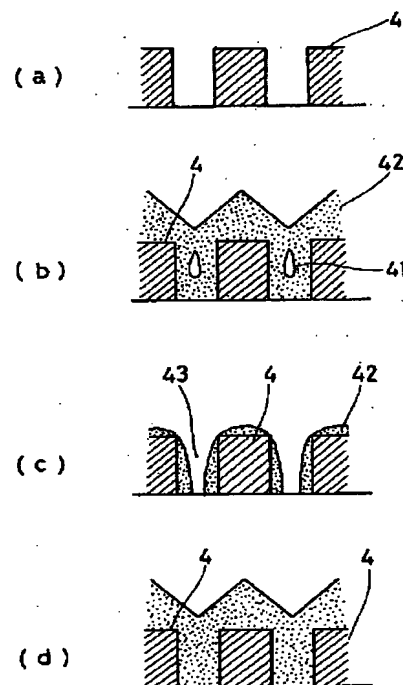
【図19】

バイアス電力 (W)	アスペクト比					
	0.8	1.0	1.5	2.0	1.5	3.0
0	×	×	×	×	×	×
500	○	×	×	×	×	×
1000	○	○	○	×	×	×
1500	○	○	○	○	×	×
2000	○	○	○	○	○	○
2500	○	○	○	○	○	○

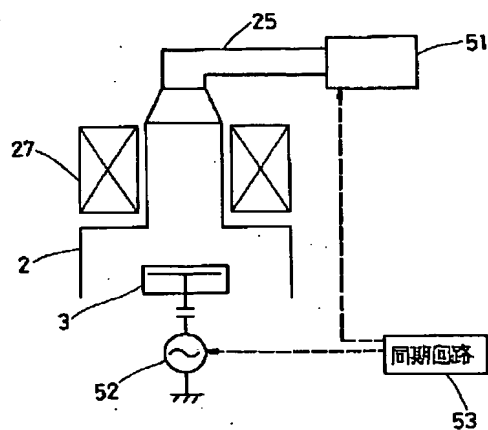
【図20】



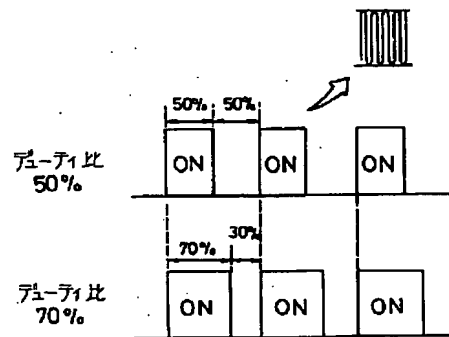
【図21】



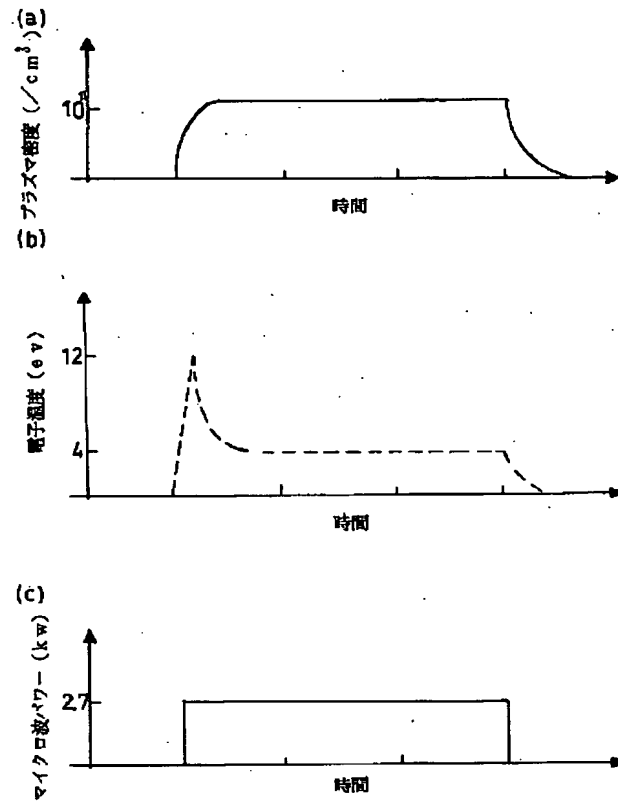
【図22】



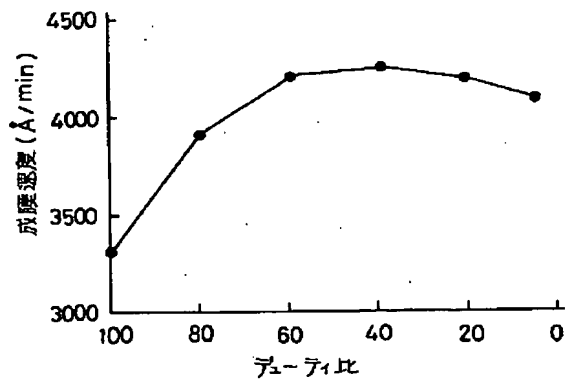
【図23】



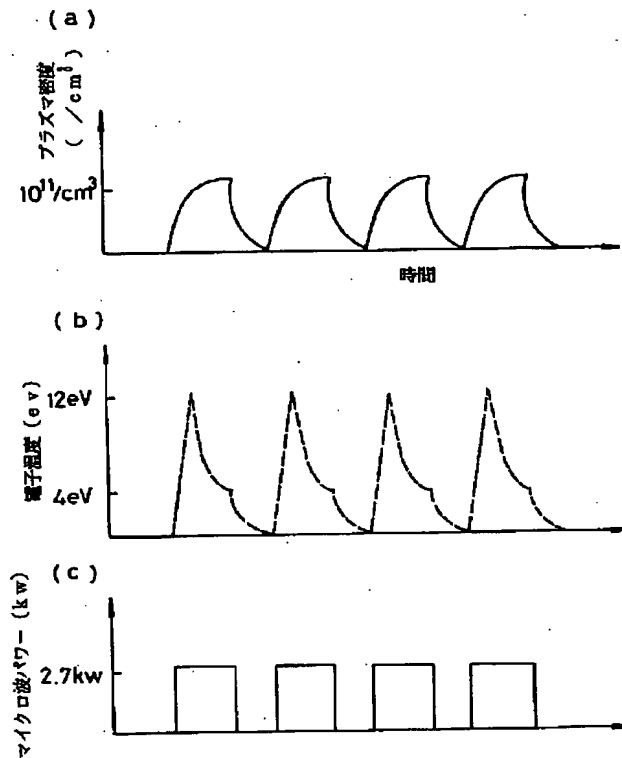
【図24】



【図26】



【図25】



フロントページの続き

(72)発明者 内藤 容子  
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41号 東京エレクトロン東北株式会社相模事業所内

(72)発明者 中瀬 りさ  
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41号 東京エレクトロン東北株式会社相模事業所内

(72)発明者 横山 敦  
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41号 東京エレクトロン東北株式会社相模事業所内

(72)発明者 石塚 修一  
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41号 東京エレクトロン東北株式会社相模事業所内

(72)発明者 遠藤 俊一  
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41号 東京エレクトロン東北株式会社相模事業所内

(72)発明者 斉藤 正英  
東京都港区赤坂5丁目3番6号 東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 青木 武志  
東京都千代田区内幸町2-2-3 日比谷国際ビル 川崎製鉄株式会社東京本社内

(72)発明者 平田 匡史  
東京都千代田区内幸町2-2-3 日比谷国際ビル 川崎製鉄株式会社東京本社内

【公報種別】公開特許公報の訂正

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成10年(1998)12月8日

【公開番号】特開平10-144675

【公開日】平成10年(1998)5月29日

【年通号数】公開特許公報10-1447

【出願番号】特願平8-320911

【訂正要旨】補正書脱落につき下記の通り全文を訂正する。

【国際特許分類第6版】

H01L 21/314 A

21/31 C

【記】別紙のとおり



(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/314  
21/31H 0 1 L 21/314  
21/31A  
C

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 23 頁)

(21)出願番号 特願平8-320911  
(22)出願日 平成8年(1996)11月14日

(71)出願人 000219967  
東京エレクトロン株式会社  
東京都港区赤坂5丁目3番6号  
(72)発明者 赤堀 孝  
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41号 東京エレクトロン東北株式会社相模事業所内  
(72)発明者 戸澤 昌紀  
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41号 東京エレクトロン東北株式会社相模事業所内  
(74)代理人 弁理士 井上 俊夫

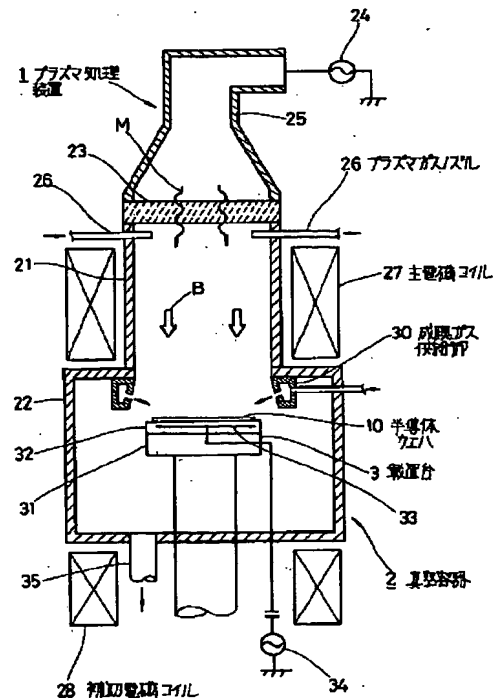
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プラズマ成膜方法

(57)【要約】

【課題】 半導体デバイスの層間絶縁膜として有効なCF膜を成膜する方法を提供すること。

【解決手段】 成膜ガスとして例えばC<sub>n</sub>F<sub>s</sub>ガス及びC<sub>m</sub>H<sub>k</sub>ガス(m、n、k、sは整数)を用い、例えば電子サイクロトロン共鳴を利用してプラズマを発生させ、載置台3上に比誘電率が3.0以下好ましくは2.5以下のCF膜を成膜する。n、m、k、sは、比誘電率膜の密着性及び硬さを考慮して決定する。CF系ガスとしては二重結合あるいは三重結合のガス、またはCF基がCの4つの結合手に結合しているものが望ましい。更にC、H、Fを含むガス例えばCHF系のガスを添加することが望ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともC、F、ガス及びC、H、ガス（n、m、k、sは整数）を含む成膜ガスにエネルギーを与えてプラズマ化し、被処理体上にフッ素添加カーボン膜を成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は例えば半導体デバイスの層間絶縁膜に用いることのできるフッ素添加カーボン膜をプラズマ処理により成膜する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化を図るために、パターンの微細化、回路の多層化といった工夫が進められており、そのうちの一つとして配線を多層化する技術がある。多層配線構造をとるためには、n層目の配線層と（n+1）番目の配線層の間を導電層で接続すると共に、導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。この層間絶縁膜の代表的なものとしてSiO<sub>2</sub>膜があるが、近年デバイスの動作についてより一層の高速化を図るために層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが要求されており、層間絶縁膜の材質についての検討がなされている。即ちSiO<sub>2</sub>は比誘電率がおよそ4であり、これよりも小さい材質の発掘に力が注がれている。そのうちの一つとして比誘電率が3.5であるSiOFの実現化が進められているが、本発明者は比誘電率が更に小さいフッ素添加カーボン膜に注目している。

## 【0003】

【発明が解決しようする課題】ところで層間絶縁膜については、小さい比誘電率であることの他に密着性が大きいこと、機械的強度が大きいこと、熱的安定性に優れていることなどが要求される。フッ素添加カーボンとして商品名テフロン（ポリテトラフルオロエチレン）がよく知られているが、これは極めて密着性が悪く、硬度も小さい。従ってフッ素添加カーボン膜を層間絶縁膜として用いるといっても、膜質に未知な部分が多く、現状では実用化が困難である。

【0004】本発明は、このような事情の下になされたものでありその目的は、半導体デバイスに適したフッ素添加カーボンを製造する方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、少なくともC、F、ガス及びC、H、ガス（n、m、k、sは整数）を含む成膜ガスにエネルギーを与えてプラズマ化し、被処理体上にフッ素添加カーボン膜を成膜することを特徴とする。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態は、例えば半導体デバイスの層間絶縁膜に適したフッ素添加カーボン（以下「CF膜」という）を製造するプロセス条件、例

えば原料ガスの種類や圧力などとCF膜の膜質との関係を調べ、最適な（プロセス条件）を見出した点に特徴がある。先ずこの実施の形態に用いられるプラズマ処理装置の一例を図1に示す。図示するようにこのプラズマ処理装置1は、例えばアルミニウム等により形成された真空容器2を有しており、この真空容器2は上方に位置してプラズマを発生させる筒状のプラズマ室21と、この下方に連通させて連結され、プラズマ室21よりは口径の大きい筒状の成膜室22とからなる。なおこの真空容器2は接地されてゼロ電位になっている。

【0007】この真空容器2の上端は、開口されてこの部分にマイクロ波を透過する部材例えば石英等の材料で形成された透過窓23が気密に設けられており、真空容器2内の真空状態を維持するようになっている。この透過窓23の外側には、例えば2.45GHzのプラズマ発生用高周波供給手段としての高周波電源部24に接続された導波管25が設けられており、高周波電源部24に発生したマイクロ波Mを導波管25で案内して透過窓23からプラズマ室21内へ導入し得るようになっている。

【0008】プラズマ室21を区画する側壁には例えばその周方向に沿って均等に配置したプラズマガスノズル26が設けられると共にこのノズル26には、図示しないプラズマガス源、例えばArガスやO<sub>2</sub>ガス源が接続されており、プラズマ室21内の上部にArガスやO<sub>2</sub>ガス等のプラズマガスをムラなく均等に供給し得るようになっている。なお図中ノズル26は図面の煩雑化を避けるため2本しか記載していないが、実際にはそれ以上設けている。

【0009】また、プラズマ室21を区画する側壁の外周には、これに接近させて磁界形成手段として例えばリング状の主電磁コイル27が配置されると共に、成膜室22の下方側にはリング状の補助電磁コイル28が配置され、プラズマ室21から成膜室22に亘って上から下に向かう磁界例えば875ガウスの磁界Bを形成し得るようになっており、ECRプラズマ条件が満たされている。なお電磁コイルに代えて永久磁石を用いてもよい。

【0010】このようにプラズマ室21内に周波数の制御されたマイクロ波Mと磁界Bとを形成することにより、これらの相互作用により上記ECRプラズマが発生する。この時、前記周波数にて前記導入ガスに共鳴作用が生じてプラズマが高い密度で形成されることになる。すなわちこの装置は、電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマ処理装置を構成することになる。

【0011】一方前記成膜室22の上部即ちプラズマ室21と連通している部分には、リング状の成膜ガス供給部30が設けられており、内周面から成膜ガスが噴出するようになっている。また成膜室22内には、載置台3が昇降自在に設けられている。この載置台3は、例えばアルミニウム製の本体31の上に、ヒータを内蔵した静

電チャック32を設けてなり、静電チャック32の電極33にはウエハWにイオンを引き込むためのバイアス電圧を印加するように例えば高周波電源部34が接続されている。そしてまた成膜室22の底部には排気管35が接続されている。

【0012】次に上述の装置を用いて被処理体であるウエハ10上にCF膜よりなる層間絶縁膜を形成する方法について説明する。まず、真空容器2の側壁に設けた図示しないゲートバルブを開いて図示しない搬送アームにより、例えば表面にアルミニウム配線が形成された被処理体であるウエハ10を図示しないロードロック室から搬入して載置台3上に載置する。

【0013】続いて、このゲートバルブを閉じて内部を密閉した後、排気管35より内部雰囲気気を排出して所定の真空度まで真空引きし、プラズマガスノズル26からプラズマ室21内へプラズマ発生用ガス例えばArガスを導入すると共に成膜ガス供給部30から成膜室22内へ成膜ガス例えばCF<sub>4</sub>、ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、ガスを夫々流量60sccm及び30sccmで導入する。そして真空容器2内を例えば0.1Paのプロセス圧に維持し、かつ高周波電源部34により載置台3に13.56MHz、1500Wのバイアス電圧を印加すると共に、載置台3の表面温度を320℃に設定する。

【0014】プラズマ発生用高周波電源部24からの2.45GHzの高周波（マイクロ波）は、導波管25を搬送されて真空容器2の天井部に至り、ここを透過窓23を透過してマイクロ波Mがプラズマ室21内へ導入される。このプラズマ室21内には、電磁コイル27、28により発生した磁界Bが上方から下方に向けて例えば875ガウスの強さで印加されており、この磁界Bとマイクロ波Mとの相互作用でE（電界）×B（磁界）を誘発して電子サイクロトロン共鳴が生じ、この共鳴によりArガスがプラズマ化され、且つ高密度化される。なおArガスを用いることによりプラズマが安定化する。

【0015】プラズマ生成室21より成膜室22内に流れ込んだプラズマ流は、ここに供給されているC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、ガスを活性化させて活性種を形成する。一方プラズマイオンこの例ではArイオンはプラズマ引き込み用のバイアス電圧によりウエハ10に引き込まれ、ウエハ10表面のパターン（凹部）に堆積されたCF膜の角をArイオンのスパッタエッチング作用により削り取って間口を広げながら、CF膜が成膜されて凹部内に埋め込まれる。

【0016】ここで本発明者は成膜ガスとしてC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、ガスとC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、ガスを組み合わせた場合、n、m、k、sと膜質とがどのように対応するかを調べた。ただしn、m、k、sは整数である。実験としては、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、ガスとC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、ガスとの流量を夫々60sccm及び30sccmとし、その他のプロセス条件は上述の実施の形態と同じにして厚さ1μmのCF膜を成膜し、得ら

れたCF膜について比誘電率、密着性及び硬さを調べた。

【0017】C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、ガスとしては、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、F<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>などを用いることができ、またC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、ガスとしてはH<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>などを用いることができる。図2～図4は夫々比誘電率、密着性及び硬さについての結果を示し、横軸にC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、ガスのmとnとの比をとり、縦軸にC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、ガスのsとkとの比をとっている。縦軸と横軸の各値の交点に記載した数値がデータであり、例えば図2でいえばC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、ガスの組み合わせでは、比誘電率は2.3である。ただし最上段のデータはC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、ガスとしてH<sub>2</sub>、ガスをいいたものである。

【0018】比誘電率の測定については、ベアシリコン表面にCF膜を形成し、更にその上にアルミニウム電極を形成し、シリコン層と電極との間に比誘電率メータの電極を接続してCF膜の比誘電率を測定した。密着性の測定については、ベアシリコン表面にCF膜を形成し、このCF膜表面に密着試験子を接着剤で固定し、試験子を引き上げてCF膜がベアシリコンから剥がれたときの試験子単位面積当りの引き上げ力（kg/cm<sup>2</sup>）の大きさを指標とした（セバスチャン法）。硬さの測定については島津ダイナミック超微小硬度計DUH-200を用い、稜間隔115度、圧子先端曲率半径0.1μm以下の三角錐圧子により試験荷重500mgf、負荷速度29mgf/sec試験荷重保持時間5secの条件でCF膜に対して押し込み試験を行った。押し込み深さをD（μm）とすると、係数（37.838）×荷重/D<sup>2</sup>を硬さの指標（ダイナミック硬度）とした。

【0019】デバイスの高速化に対応するためには比誘電率が3.0以下好ましくは2.5以下であることが必要であり、この範囲を満足する成膜ガスの組み合わせの範囲を図2中斜線で示す。密着性については上述の試験の場合、200kg/cm<sup>2</sup>以上あればデバイスに組み込んだときに膜剥がれのおそれはなく、この範囲を図3中斜線で示す。硬さについては、あまり小さいと、例えば表面を機械的研磨して平坦化するエッチバック工程が困難になるため、40以上好ましくは50以上であることが必要であり、この範囲を図4中斜線で示す。このような結果に対して考察すると、比を上げるためには膜中のFの比率を多くすればよいが、Fの比率が多過ぎると密着性が悪くかつ硬さが小さくなる。この理由は密着性及び硬さは膜中のC-C結合に寄与していると考えられ、Fの比率が多いと、C-C結合が少なくなるためと考えられる。

【0020】従って比誘電率が低く、かつ十分な密着性、硬さを確保するためには図2～図4の斜線領域がオーバーラップする範囲であることが好ましい。ただし硬さについては、図4の斜線領域から外れている場合CF膜

の表面に硬度の大きい膜を付けて表面を保護する方法もある。図5はC、F、ガス及びC、H、ガスの混合ガスを成膜ガスとした既述のプロセス条件におけるCF膜のX線光電子分光スペクトルの結果を示し、この結果からCF<sub>2</sub>基、CF<sub>3</sub>、CF基及びC-CF<sub>3</sub>基が含まれていることが分かる。

【0021】以上のことから上述の実施の形態で成膜したCF膜は比誘電率が2.4、密着性が412、硬度が192であり、層間絶縁膜として好ましいものであることが分かる。なお上述の例ではC、F、ガス及びC、H、ガスに加えてH<sub>2</sub>ガスを添加してもよい。

【0022】本発明の他の実施の形態では、原料ガスであるCF系のガスとして二重結合あるいは三重結合のガス、例えばC<sub>2</sub>F<sub>2</sub>ガスやC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>ガスを用いる。この場合CF膜は熱的安定性に優れているという効果がある。熱的安定性とは、高温になってもF（フッ素）の抜けが少ないということである。即ち上段側及び下段側の各配線層例えばアルミニウム配線を互に電気的に接続するために、層間絶縁膜を成膜した後ビアホールを形成して例えばW（タングステン）の埋め込みが行われるが、この埋め込み工程は例えば450℃程度の温度下で行われる。またビアホールへアルミニウムを流し込む場合もあるが、このリフロー工程は約400℃以上で行われる。このように層間絶縁膜が成膜温度よりも高い温度に\*

	比誘電率	成膜速度（オングストローム／min）
実施例11	2.0	2650
比較例11	2.75	2300

この結果から分かるように原料ガス以外の条件を同じにした場合には実施例11の方がF、CF、CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>の放出量が少なく、熱的安定性が大きいことが分かる。このようにFの抜けが少ないのはC-C結合が三次元網状的に形成され、つまりC-Cのネットワーク構造が形成され、C-F結合が解離してもFが外に抜けにくいのではないかと推測される。そして二重結合や三重結合のC-F系ガスをを用いた場合には、原料ガス自体の重合反応により、ネットワーク構造が形成される、C-F結合のFの解離を必要としない反応機構であるためC-F結合を持ったままのC-C結合が多くなるものと考えられる。

【0025】一方比較例の原料ガスにおいてはC、H、ガスの比率を大きくすることによりC-C結合を多くすることができるが、この場合にはFの比率が低くなってしまい比誘電率が上がってしまう。

【0026】そしてまた本発明では、原料ガスであるCF系のガスとして、一つのCに4個のCF基が結合している分子構造のガス例えばC(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、やC(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、などを単独あるいは既に述べたC、F、ガスやC<sub>2</sub>F<sub>2</sub>ガスなどと混合して用いてもよい。このようにすればC-Cネットワーク構造が作られやすく熱的安定性が大きい。

\*加熱されたときにFが抜けるが、原料ガスとしてCとFとが二重結合あるいは三重結合のガスを用いれば一次結合のガスに比べてFの抜けが少ない。Fの抜けが多いと比誘電率が上がるし、CF膜自体の収縮による膜剥離が起こり、更にはガスとして抜けることからCF膜とW膜との界面での剥離も起こりやすく、またアルミニウム配線のエッチング時に用いられるClとFとの存在下でアルミニウムを腐食するおそれもある。従って熱的安定性が大きい方が望ましい。

（実験例）ここで図1に示すプラズマ成膜装置を用い、C、H、ガス、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>（CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>）ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスを原料ガスとして夫々70sccm、30sccm及び15sccmの流量で成膜室22内に供給し、その他のプロセス条件は先の実施の形態と同様として膜厚が1μmのCF膜を成膜した。これを実施例11とする。またC、F、ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスとして夫々70sccm及び40sccmの流量で供給した以外は実施例11と同様にしてCF膜を成膜した。これを比較例11とする。

【0023】これらのCF膜について、各温度におけるF、CF、CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>の放出量を質量分析計で測定したところ図6（a）、（b）に示す結果が得られた。また比誘電率及び成膜速度は下記の結果であった。

【0024】

【0027】その理由については、図7（a）に示すようにC(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>の場合、C-F結合が切れてそこにCまたはFが結合することになると考えられるが、Cが結合すると、当該Cは点線で囲む4つのC-C結合を有しているため、C-C結合の数が多くなり、しかも各Cに対してC-C結合の連鎖が4方向に広がっていく格好になるため、C-C結合による強固なネットワーク構造が形成される。またC-C結合が4個に対してFの数が12個であるため、全体としてFの数が多く、低い比誘電率を確保することができる。

【0028】これに対してC、F、のように環状構造の場合図7（b）に示すようにある程度強固なネットワーク構造をとることはできるが、C-C結合が4個に対してFの数が8個と少ないため比誘電率が高くなってしまふ。また図7（c）に示すようにC、H<sub>2</sub>のように単純な一次結合の場合、C-F結合が切れたときに必ずCが結合するわけではなくFも結合することから、結果的に三次元方向にC-C結合が連鎖して広がっていきにくく、それ程強固なネットワーク構造をとることができないと考えられる。

（実験例）ここで図1に示すプラズマ成膜装置を用い、C、F、ガス、(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスを夫々60sccm、40sccm及び20sccmの流

量で供給すると共に圧力を0.18Paとし、その他のプロセス条件は先の実施例11と同様にして膜厚が1 $\mu$ mのCF膜を成膜した。これを実施例21とする。

【0029】またC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスを夫々100sccm及び20sccmの流量で供給した以外は同様にしてCF膜を成膜した。これを比較例21とする。

【0030】実験例21及び比較例21のCF膜について先の実施例11等と同様に質量分析計で測定を行ったところ図8(a)(b)に示す結果が得られた。また実施例21及び比較例21について比誘電率を調べたところ比誘電率は夫々2.1及び2.7であった。この結果から分かるように実施例21の方が比較例21に比べて比誘電率が低く、また熱的安定性が高い。

【0031】更に本発明において、好ましい原料ガスとしてはCHF系ガスを挙げることができる。CHF系ガスとしてはCH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)、CH<sub>2</sub>F、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)、CH<sub>2</sub>F、CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)、CH<sub>2</sub>F、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F、CHF<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>F及びCH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>などを挙げることができる。この場合次のような利点がある。20 先ずCF系ガスとCH系ガスとの混合ガスに比べて成膜速度が早い。例えばC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>とC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスとの混合ガスにおいては図9に示すようにC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>のFとC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>のHとが結合してHFとなって飛び、C-C結合が形成されるか、または一方のC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>のFと他方のC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>のFとが結合してF<sub>2</sub>となって飛び、C-C結合が形成されると考えられる。

	成膜速度 (オングストローム/min)	硬度
実施例31	4300	200.6
実施例31 (バイアスなし)	6800	80.8
比較例11	2300	106.6
比較例11 (バイアスなし)	3100	56.5

この結果から分かるようにCHF系ガスをを用いれば、成膜速度が早く、スループットが向上すると共に硬度の大きなCF膜が得られる。

【0033】以上においてCF膜の膜質とウエハの載置台表面温度との関係を調べるために、既述の実施の形態のプロセス条件(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>ガス+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスの説明に用いた条件)において載置台表面温度を350℃及び220℃に夫々設定し、成膜されたCF膜について既述の質量分析を行ったところ図11(a)、(b)に示す結果が得られた。この理由については、ウエハ表面における熱エネルギーが高温になる程大きくなり、このため活性種のエネルギーが大きくなってC-C結合が多くなると共にFの離脱が進むものと考えられる。また配線が形成された半導体デバイスについては高温にするといっても450℃程度が限界であるため、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>ガスとC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスとの組み合わせは、350℃程度のプロセス温度で熱的安定性が高くなるので有効な組み合わせである。

\*【0032】F-F結合になるよりはH-F結合になる方が小さなエネルギーで済むが、C、F<sub>2</sub>の分子の隣りにC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の分子がくる確率は、実際には流量比等に応じた確率であるが、単純に考えれば50%である。これに対してCHF系ガスであれば図7に示すようにどの分子もFとHとを備えているので一の分子のFと他の分子のHとが結合しやすくC-C結合が形成されやすいと推測される。このことはガスに与えられるエネルギーが同じであれば成膜速度が早いことを意味している。CHF系ガスをを用いる場合比誘電率をできるだけ低く抑えるために、Cの数に比べてFの数が多いガス例えばCHF<sub>3</sub>ガスなどを用いることが好ましい。またCHF系ガスとCH系ガスとに加えてCF系ガスを添加してもよい。

(実験例) ここで図1に示すプラズマ成膜装置を用い、CHF<sub>3</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスを夫々60sccm及び30sccmの流量で供給し、その他のプロセス条件は先の実施例11と同様にして膜厚が2.0 $\mu$ mのCF膜を成膜した。これを実施例31とする。この実施例31について先の実施例11等と同様に質量分析計で測定を行ったところ図10に示す結果が得られた。図10の結果と先の図6(b)に示す比較例11とを比べて分かるようにCHF系ガスをを用いた方が熱的安定性に優れている。更に実施例31及び比較例21における成膜速度と既述のダイナミック硬度の測定結果を下記に示す。ただしウエハに高周波バイアスを印加しなかった場合の硬度についても参考に記載しておく。

\*

【0034】ここで図1の装置を用いて真空容器2内の圧力とCF膜の膜質、密着性及び成膜速度との関係を調べたところ図12及び図13の結果が得られた。図12は載置台3へ印加されるバイアス電力と成膜速度との関係を圧力毎に求めた結果である。プロセス条件については、マイクロ波のパワーを2.7kw、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>ガス、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス及びArガスの流量を夫々60sccm、30sccm及び150sccmとし、載置台の表面温度を200℃とした。磁場などの他の条件は先の実施の形態で述べた条件と同様である。

【0035】図12の結果から分かるように圧力が高くなる程、またバイアス電力が大きくなる程成膜速度が遅くなっている。これは圧力が高くなるとイオンの平均自由行程が短くなり、イオンと分子の衝突エネルギーが小さくなるので活性種が膜内に取り込まれる速度が遅くなると考えられる。またバイアス電力を大きくすると、イオンによるエッチング効果が大きくなり成膜速度が遅くなると考えられる。

【0036】本発明者は圧力を低くするとイオンの平均自由行程が長くなり、活性種が膜内に取り込まれる速度が早くなって、緻密な膜ができるのではないかと推測を基にCF膜とその下地膜この例ではシリコン基板との密着性を膜応力（ストレス）という点から調べた。

【0037】図13は、図12のデータをとったときのプロセス条件の中でバイアス電力を0Wとし、シリコン基板上に得られたCF膜についてストレスの大きさと膜剥れの有無を調べた結果である。ただし圧力を1.2Pa、1.5Paに設定してプロセスを行った場合について併せて示してある。ストレスの計算は次式により行った。

$$【0038】S = E(D)^2 / 6(1 - \nu)RT$$

ただしS：ストレス、E：シリコン基板のヤング率、 $\nu$ ：シリコン基板のポアソン比、D：シリコン基板の厚さ、R：ウェハ全体の湾曲半径、T：CF膜の膜厚（TはDよりも十分に小さいものとする）ストレスにおける圧縮、引張りとは、CF膜から見てシリコン基板がどのような力をかけているかの区別であり、このようなストレスが作用するのは、ウェハが室温に戻るときに材料によって収縮に差が生じるからである。そして図14に示すようにCF膜が緻密になろうとする場合には後から順次Cが膜内に潜り込んでくるのでCF膜自体が広がろうとし、シリコン基板はその伸びを抑えようとするのでCF膜がシリコン基板から圧縮をかけることになる。

【0039】これに対してCF膜の緻密性が悪い場合にはCF膜自体が縮まろうとするので、CF膜がシリコン基板から引張られることになるが、引張りのストレスがかかると膜が剥がれやすくなる。膜剥がれの有無を調べる方法は、粘着テープをCF膜の表面に貼り付け、このテープを剥がすときにCF膜がシリコン基板から剥がれるか否かを見ることによって行った。

【0040】なお従来のSiO<sub>2</sub>膜も同様の傾向にあるが、SiO<sub>2</sub>の場合にはシリコンと熱膨脹係数の差が大きいので、膜の緻密性の影響以前に、大きな圧縮応力が作用しているので両者の密着性が高い。

【0041】図13の結果から膜剥がれを防止するためには圧力を1Pa以下にすることが好ましい。また埋め込み時にイオンによる凹部の肩部分のエッチング特性を確保して良好な埋め込みを行うためにはバイアス電力は少なくとも500W程度は必要と考えられるが、このとき成膜速度として4000オングストローム/min以上を確保しようとする図12のグラフから圧力は1Pa以下であることが好ましい。この成膜速度の大きさは、1μmのCF膜の成膜するにあたって、クリーニング工程も考慮して、1時間当たり10～11枚の処理をしようとする場合に逆算して求めたものである。

【0042】また図12のデータをとったときのプロセス条件においてバイアス電力を1500Wとし、0.2Pa及び1Paにおいて夫々埋め込み可能なアスペクト

比（凹部の深さ／幅）を調べたところ夫々2及び0.8であった。従って圧力が低い方が埋め込み特性が良いといえる。更にまた圧力が低い方が、分子とイオンの衝突エネルギーが大きいため、活性種のエネルギーが大きくなり、C-C結合が多くなると共に膜中のFを叩き出し、C-C結合を多くして熱的安定性が大きくなると推測される。

【0043】次いでマイクロ波電力の大きさとCF膜と密着性との関係について調べるために、マイクロ波電力を1000W、1500W、2000W、2500W、2700W、3000W、3500Wに夫々設定して厚さ10000オングストロームのCF膜を8インチウェハ上に成膜し、既述したセバスチャン法によって密着性を測定したところ図15に示す結果が得られた。マイクロ波電力以外のプロセス条件は、同様の条件とし、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>ガス、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス及びArガスを夫々60sccm、30sccm及び150sccmの流量で供給し、圧力を0.2Pa、載置台表面温度を320℃、載置台3のバイアス電力を1500Wに夫々設定した。その他の条件は既述の実施の形態の場合と同じである。

【0044】図15の結果から分かるようにマイクロ波電力を大きくするにつれてCF膜の密着性が向上し、既述のようにデバイスに組み込むための実用性からすると密着性は200kg/cm<sup>2</sup>以上であることが好ましいことから、密着性という点からだけするとマイクロ波電力は1000W以上であることが必要である。一方各マイクロ波電力毎に、得られたCF膜の面内の膜厚の均一性を調べたところ図16に示す結果となり、実用上膜厚均一性は20%以下であることが好ましいことから、密着性のデータと合わせるとマイクロ波電力は2000W以上であることが望ましい。この例では真空容器2内の容積が0.2m<sup>3</sup>であることから、真空容器2の単位容積当りに必要なマイクロ波電力は10000W/m<sup>3</sup>以上である。マイクロ波電力が2000W以上の条件で成膜されたCF膜の硬さについても調べたところ十分に硬度が得られていた。マイクロ波電力を大きくすると密着性が向上するのは、成膜ガスの活性種のエネルギーが大きく、C-C結合の数が多くなるのではないかと推測される。また膜厚均一性が向上するのはプラズマ密度の均一性が向上するからであると考えられる。

【0045】更にまたマイクロ波電力を2700Wに設定し、載置台のバイアス電力を変えてCF膜の密着性及び面内膜厚の均一性に対するバイアス電力の依存性を調べたところ図17及び図18に示す結果が得られた。他のプロセス条件は図15に示すデータを測定したときと同一条件である。この結果からバイアス電力の大きさは1000W以上であることが好ましい。この例では載置台3の上面の面積は3.14×10<sup>-2</sup>m<sup>2</sup>であることから、単位面積当りの好ましい電力は3.14W/m<sup>2</sup>以上である。なおこのような条件におけるCF膜の比誘電

率は3.0以下と十分低いものであった。

【0046】図19は埋め込み特性に対するバイアス電力の依存性を調べたものであり、プロセス条件は図17、図18のデータをとったときと同じである。図19中○は良好な埋め込みができたことを示し、×印はボイドが発生したことを示す。埋め込みに使用したアルミニウム配線間の幅は0.4  $\mu\text{m}$ である。この結果からバイアス電力を大きくすると埋め込み特性が良くなることが分かる。その理由は、イオンによる凹部の肩部のスパッタエッチング効果が大きくなるためであると考えられる。

【0047】次いで本発明の他の実施の形態について説明する。この実施の形態では原料ガスに $\text{O}_2$ ガスを添加することにより埋め込み特性を良くしようとするものである。一般に配線間に絶縁膜を埋め込む場合、埋め込み途中で凹部の両肩の部分が膨らんできて間口が塞がってしまうため、載置台にバイアス電力を印加して $\text{Ar}$ イオンをウエハ上に垂直に引き込み、間口を削りながら成膜を行っているが、アスペクト比が4を越えると $\text{Ar}$ スパッタの効果があまり発揮されなくなり、ボイド（空隙）

【0048】そこで本発明者は、 $\text{CF}$ 膜が $\text{O}_2$ と化学反応を起こして $\text{CO}_2$ となつて除去されていく（化学的エッチングされていく）ことに着目し、図1に示す成膜ガス供給部30から成膜ガス例えば $\text{C}_2\text{F}_4$ ガス及び $\text{C}_2\text{H}_2$ ガスに加えて $\text{O}_2$ ガスを供給することにより高アスペクト比における埋め込みを向上させることを考えた。

【0049】図20は $\text{O}_2$ ガスを連続的に添加した場合のアルミニウム配線間の埋め込みを行う様子を示す図である。 $\text{O}_2$ ガスは活性化されて $\text{CF}$ 膜の $\text{C}$ と反応して $\text{CO}_2$ となり $\text{CF}$ 膜を化学的にエッチングすると考えられるので、このエッチングと成膜とが同時に進行する。この化学的エッチングは後述の埋め込み特性の実験例からも分かるように $\text{Ar}$ スパッタの作用よりも大きく、つまり $\text{CF}$ 膜に対しては $\text{O}_2$ によるエッチング速度が $\text{Ar}$ イオンによるエッチング速度よりも大きいと考えられる。ただしこの発明では従来の $\text{Ar}$ イオンによるスパッタエッチング効果と併用してもよい。

【0050】 $\text{Ar}$ ガスをプラズマガスとして用いた場合、成膜ガス供給部から供給された $\text{O}_2$ ガスはプラズマのエネルギーにより、更に電子サイクロトロン共鳴により活性化されてイオンになり、このため載置台のバイアス電力によりウエハに対して高い垂直性で衝突する。この結果図20に示すように特に肩部（間口の部分）のエッチング速度が大きいので、十分に間口を広げながら埋め込みが行われるため、アスペクト比が高い凹部に対しても埋め込みを行うことができる。これに対して $\text{Ar}$ イオンのみのスパッタエッチングではエッチング速度が小さいため、アスペクト比が大きい凹部を埋め込む場合には、埋め込みに対して間口のエッチングが追いつかなく

なりボイドが形成されやすくなってしまう。

【0051】 $\text{O}_2$ ガスの効果を確認するために、図1に示す装置を用い、 $\text{C}_2\text{F}_4$ ガス、 $\text{C}_2\text{H}_2$ ガス及び $\text{O}_2$ ガスを成膜ガス供給部から夫々60 sccm、30 sccm及び20 sccmの流量で供給した場合と、 $\text{O}_2$ ガスを添加しなかった場合とにおいて、アルミニウム配線間が0.2  $\mu\text{m}$ である凹部の埋め込み試験を行ったところ、 $\text{O}_2$ ガスを添加しなかった場合にはアスペクト比が4を越えるとボイドの発生が見られたが、 $\text{O}_2$ ガスを添加した場合にはアスペクト比が5であってもボイドの発生がなく、良好な埋め込みを行うことができた。

【0052】ただしこの実験において、マイクロ波電力を2700W、載置台のバイアス電力を1500W、圧力を0.2 Pa、載置台の表面温度を350℃に夫々設定しており、その他の条件は既述の実施の形態の条件と同様である。

【0053】また上述のように $\text{O}_2$ ガスによる化学的エッチングを利用して埋め込みを行う手法としては、はじめは $\text{O}_2$ ガスを供給せずに成膜ガスである $\text{C}_2\text{F}_4$ ガス及び $\text{C}_2\text{H}_2$ ガスによる成膜を行い、途中で成膜ガスの供給から $\text{O}_2$ ガスの供給に切り替えてエッチングを行い、その後再び $\text{O}_2$ ガスの供給から成膜ガスの供給に切り替えるようにしてもよい。

【0054】図21はこのような方法によりプロセスが行われる様子を示す図であり、図21(a)は例えばリン、ボロンドープ $\text{SiO}_2$ 膜の上にアルミニウム配線4が形成された状態を示している。この表面に対して $\text{C}_2\text{F}_4$ ガス及び $\text{C}_2\text{H}_2$ ガスにより成膜を行うと図21(b)に示すように配線4間が $\text{CF}$ 膜42により埋め込まれるが、アスペクト比が大きいとボイド41が形成される。

【0055】続いて $\text{O}_2$ ガスにより $\text{CF}$ 膜42をエッチングすると、図21(c)に示すように配線4の側壁に $\text{CF}$ 膜42が残存し、間口側が広く、奥の方が狭い凹部43が形成された格好になる。その後再び $\text{O}_2$ ガスから成膜ガスに切り替えて成膜を行うと、図21(d)に示すようにボイドのない良好な埋め込みが行われる。

【0056】成膜ガスから $\text{O}_2$ ガスに切り替えるタイミングは、この例に限らず、例えば上記の図20に示すように間口が塞がりかけたときであってもよいし、その他のタイミングでもよい。また成膜ガスと $\text{O}_2$ ガスとの切り替えは、上述のように1回に限らず一工程の中で2度以上行ってもよい。更に $\text{O}_2$ ガスを供給するときに同時に成膜ガスを供給するようにしてもよい。

【0057】このような方法の効果を確認するために図1に示す装置を用い、 $\text{C}_2\text{F}_4$ ガス、 $\text{C}_2\text{H}_2$ ガス夫々60 sccm及び30 sccmの流量で60秒間供給し、次いで $\text{O}_2$ ガス50 sccmに切り替えて60秒間エッチングを行い、更に $\text{C}_2\text{F}_4$ ガス及び $\text{C}_2\text{H}_2$ ガスに切り替えて120秒間成膜を行ったところ、配線間距

離0.2  $\mu\text{m}$ アスペクト比が4であるアルミニウム配線間の凹部に良好な埋め込みを行うことができた。

【0058】ただしこの実験において、マイクロ波電力を2700W、載置台のバイアス電力を1500W、圧力を0.2Pa、載置台の表面温度を350℃に夫々設定しており、その他の条件は既述の実施の形態の条件と同様である。

【0059】次に本発明の他の実施の形態について説明する。この実施の形態はプラズマを発生させるための電気エネルギーを、あるデューティ比をもってパルス状に印加する方法である。ECRプラズマ装置を例にとって説明すると、装置構成については図22に示すようにマイクロ波発振部としてパルスマイクロ波電源51を用いると共に載置台3へのバイアス電源としてパルス高周波電源52を用い、これら電源51、52の同期をとる同期回路53を設けている。ここでパルスマイクロ波電源51とは、例えば2.45GHzのマイクロ波を出力する高周波電源を備え、ここからのマイクロ波を、同期回路53から出力される例えば10Hz~10KHzの

パルスによりオン、オフして出力するものであり、いわばマイクロ波をパルスにより変調している。またパルス高周波電源52とは例えば13.56MHzの高周波を出力する高周波電源を備え、ここからの高周波を、前記パルスによりオン、オフして出力するものである。図23に電源51、52の電力波形の一例を示す。図中模式的にパルス波形を描いてあるが、実際にはこのパルスがオンのときには2.45GHz、(あるいは13.56MHz)の電力波形が含まれている。

【0060】このような方法による利点について説明する。従来のようにマイクロ波を連続発振させてプラズマを発生させると、発振の開始時には電子温度が急激に上昇する。そして電子が雪崩現象で次々に分子に衝突し、電子の温度が平均化して例えば12eVから4eVまで下がる。これに伴いプラズマ密度も例えば $10^{11}$ 個/ $\text{cm}^3$ に飽和し、安定状態になる。この様子を図24に示す。

【0061】これに対してパルス発振は、オン、オフを繰り返すのでオンになる度に上記の連続発振の初期の過渡現象が起こり、従って電子温度が急激に上昇する状態が連続的に維持されることになる。この様子を図25に示す。パルス発振とすることにより電子温度が上昇し、成膜時に有効となるラジカル、特に高エネルギーのラジカルが多くなり、この結果成膜速度が早くなる上、ラジカルが膜の奥まで押し込まれるので緻密な膜となる。

【0062】C、F、ガス、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス及びArガスを夫々60sccm、30sccm、及び150sccmで供給し、電源51、52のパルス周波数を300Hzとし、デューティ比を種々変えたときの成膜速度を調べたところ図26に示す結果が得られた。他のプロセ

ス条件については、マイクロ波電力及びバイアス電力を夫々2700W及び1500W、圧力を0.2Paとし、載置台の表面温度を320℃とし、その他の条件は既述の実施の形態と同様である。

【0063】パルスプラズマを利用してデューティ比を100%から40%まで下げるに従い、電子温度の高いプラズマを生成することが可能になり、結果として、成膜に寄与する活性種のエネルギーを高め、成膜速度が上昇する。

【0064】デューティ比を更に、40%以下に低下すると、成膜速度の低下現象が観察される。これは、パルス電力の印加と同時に、電子温度の高いプラズマが生成されるが、雪崩現象が十分に生じる前にパルス電力がオフになり、結果として、成膜に寄与する活性種の生成量が減少したためであると考えられる。従ってデューティ比を最適化することにより、成膜速度を向上することが可能である。

【0065】このようにパルスプラズマを利用する方法においては、バイアス電力の印加については従来のような高周波を印加するようにしてもよいし、CF膜以外の膜例えばSiO<sub>2</sub>膜の成膜を行う場合に適用してもよい。以上において本発明はECRプラズマ処理装置以外のプラズマ処理装置、に適用してもよい。

【0066】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、例えば層間絶縁膜に適した膜質の良いCF膜を成膜することができ、また早い成膜速度が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプラズマ成膜方法を実施するために用いるプラズマ処理装置の一例を示す縦断側面図である。

【図2】成膜ガスの種類とCF膜の比誘電率との関係を示す特性図である。

【図3】成膜ガスの種類とCF膜の密着性とを示す特性図である。

【図4】成膜ガスの種類とCF膜の硬さとの関係を示す特性図である。

【図5】CF膜のX線光電子分光スペクトルの結果を示す特性図である。

【図6】CF膜について温度を変化させたときに発生する気体の質量分析の結果を示す特性図である。

【図7】成膜ガスの分子構造を示す説明図である。

【図8】CF膜について温度を変化させたときに発生する気体の質量分析の結果を示す特性図である。

【図9】成膜ガスの反応の様子を示す説明図である。

【図10】CF膜について温度を変化させたときに発生する気体の質量分析の結果を示す特性図である。

【図11】CF膜について温度を変化させたときに発生する気体の質量分析の結果を示す特性図である。

【図12】プロセス圧力別のバイアス電力と成膜速度との関係を示す特性図である。



【図13】プロセス圧力とCF膜のストレスとの関係を示す説明図である。

【図14】CF膜のストレスの様子を示す説明図である。

【図15】CF膜の密着性に対するマイクロ波電力の依存性を示す説明図である。

【図16】CF膜の膜厚均一性に対するマイクロ波電力の依存性を示す説明図である。

【図17】CF膜の密着性に対するバイアス電力の依存性を示す説明図である。

【図18】CF膜の膜厚均一性に対するバイアス電力の依存性を示す説明図である。

【図19】バイアス電力と埋め込み可能な凹部のアスペクト比との関係を示す説明図である。

【図20】CF膜による配線間の埋め込みの様子を示す説明図である。

【図21】CF膜による配線間の埋め込みの様子を示す説明図である。

【図22】本発明の他の実施の形態に用いられるプラズマ処理装置の概略構成を示す説明図である。

【図23】マイクロ波電源及びバイアス電源をオン、オフする様子を示す波形図である。

【図24】マイクロ波電力、プラズマ密度、及び電子温\*

\*度の関係を示す特性図である。

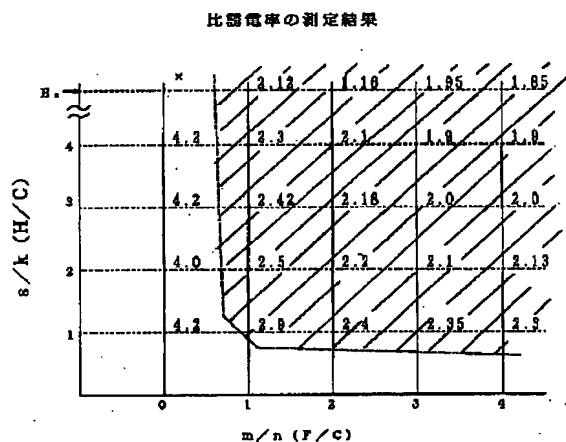
【図25】マイクロ波電力、プラズマ密度、及び電子温度の関係を示す特性図である。

【図26】マイクロ波電力及びバイアス電力をオン、オフしたときのデューティ比と成膜速度との関係を示す特性図である。

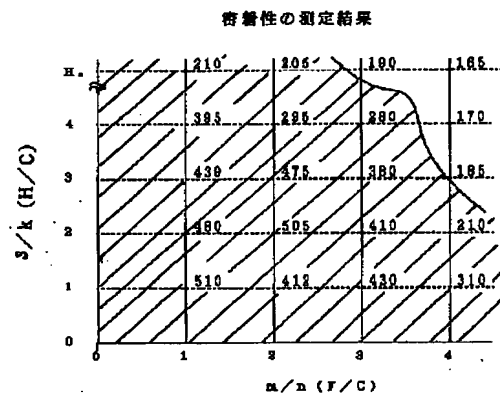
【符号の説明】

- 1 プラズマ処理装置
- 2 真空容器
- 10 21 プラズマ室
- 22 成膜室
- 24 マイクロ波電源
- 26 プラズマガスノズル
- 27 主電磁コイル
- 28 補助電磁コイル
- 3 載置台
- 30 成膜ガス供給部
- 32 ヒータ
- 34 バイアス電源
- 20 4 アルミニウム配線
- 41 ボイド
- 42 CF膜

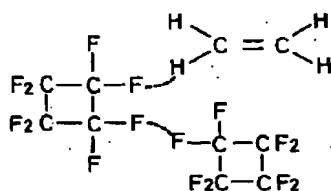
【図2】



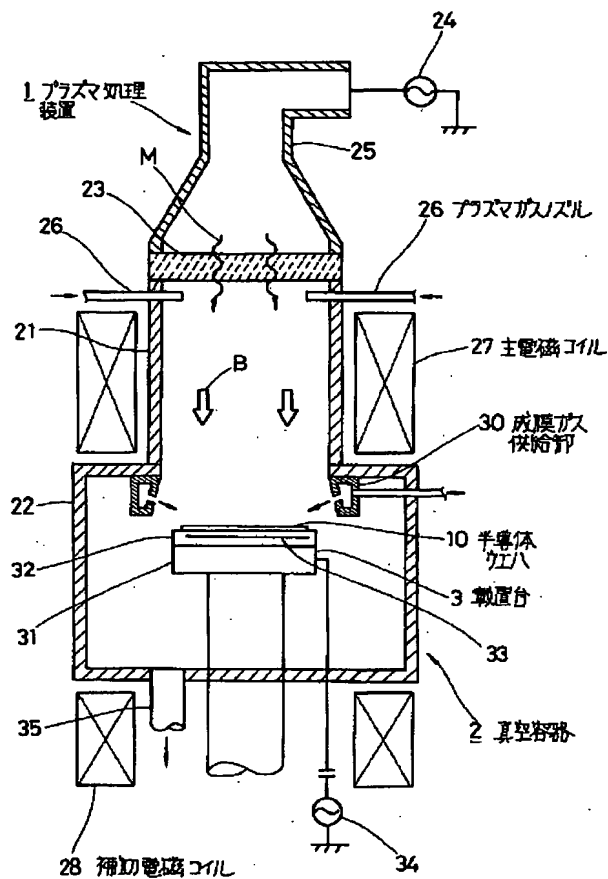
【図3】



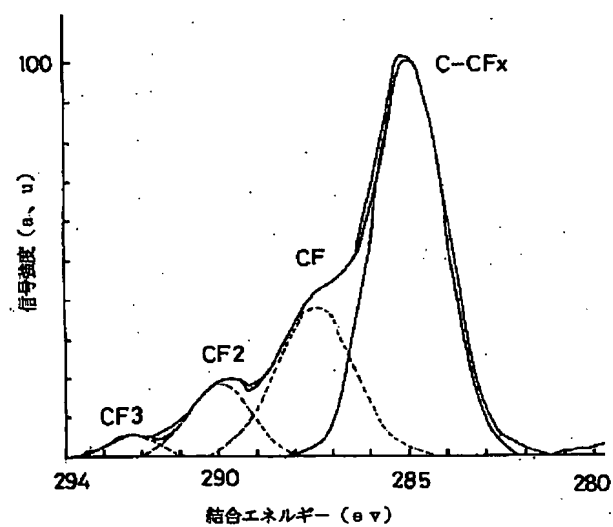
【図9】



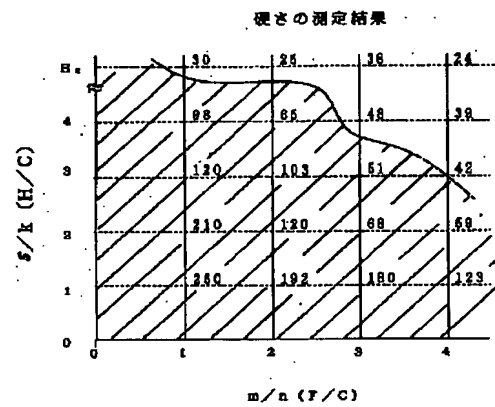
【図1】



【図5】

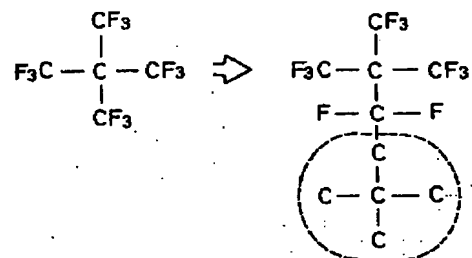


【図4】

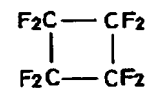


【図7】

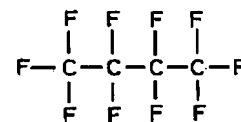
(a)



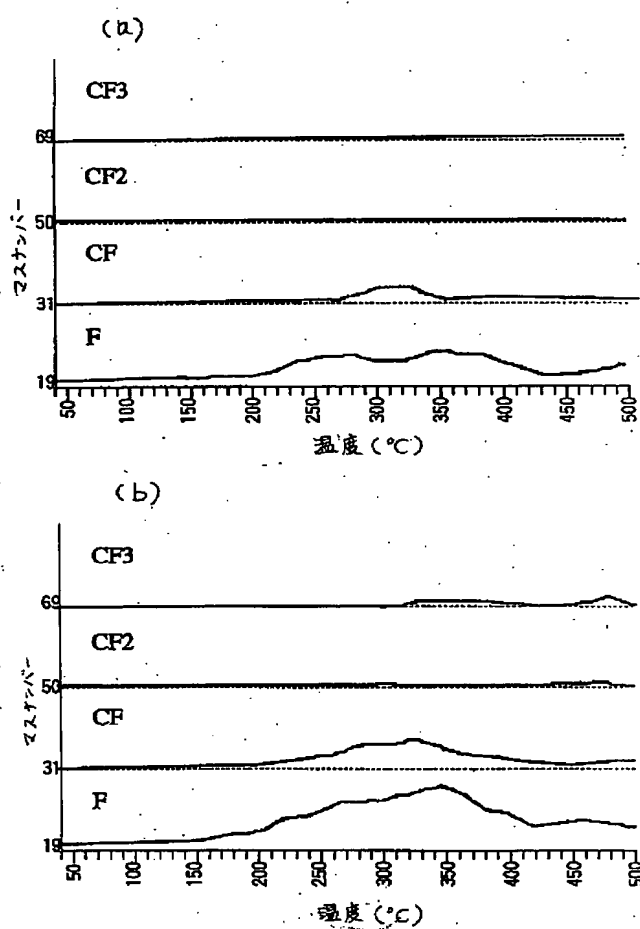
(b)



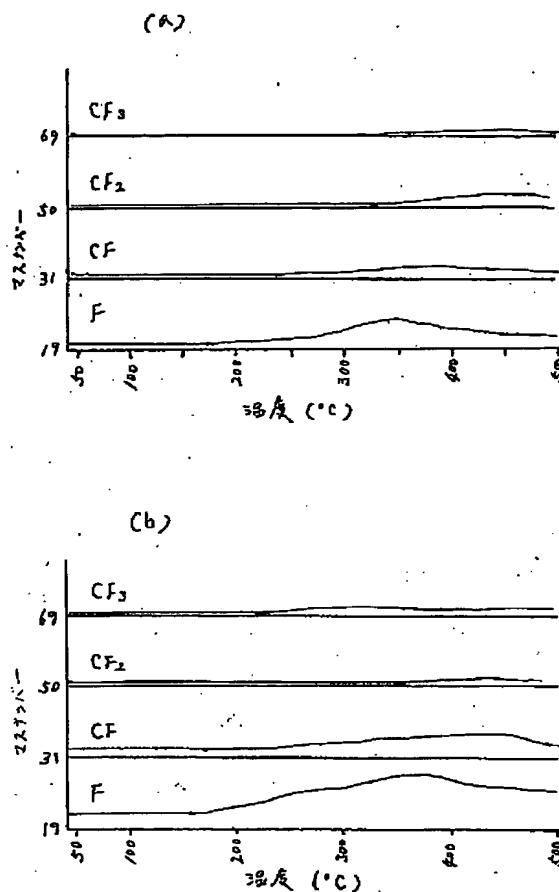
(c)



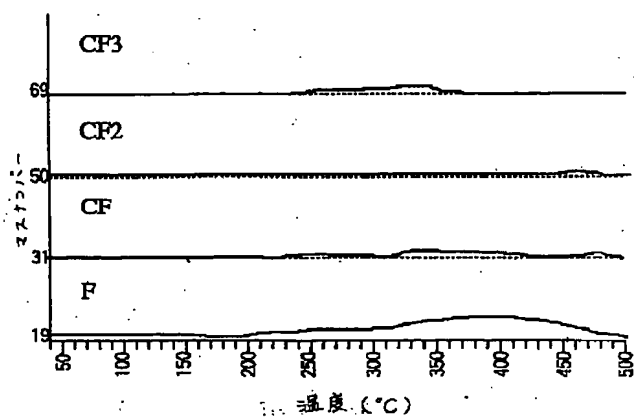
【図6】



【図8】



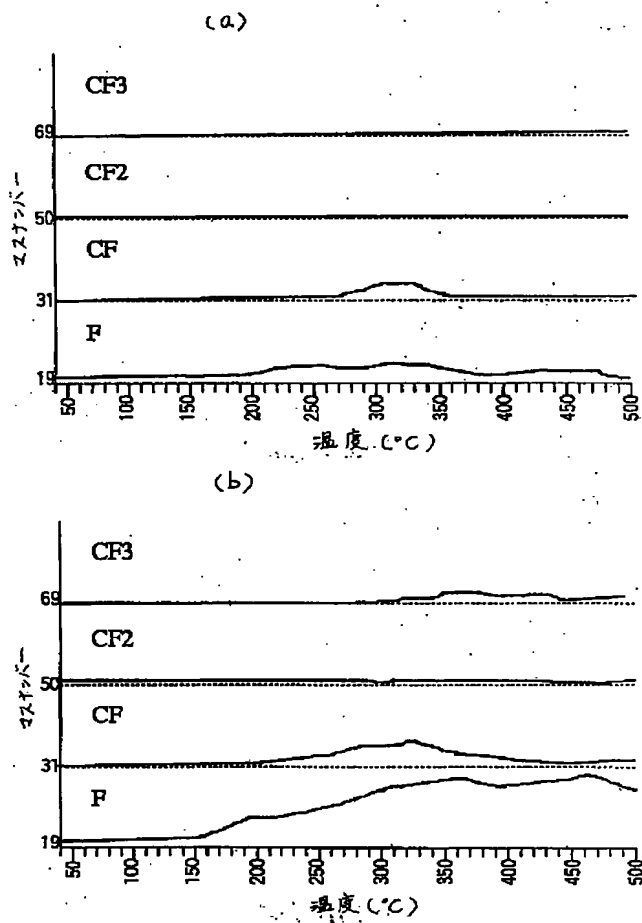
【図10】



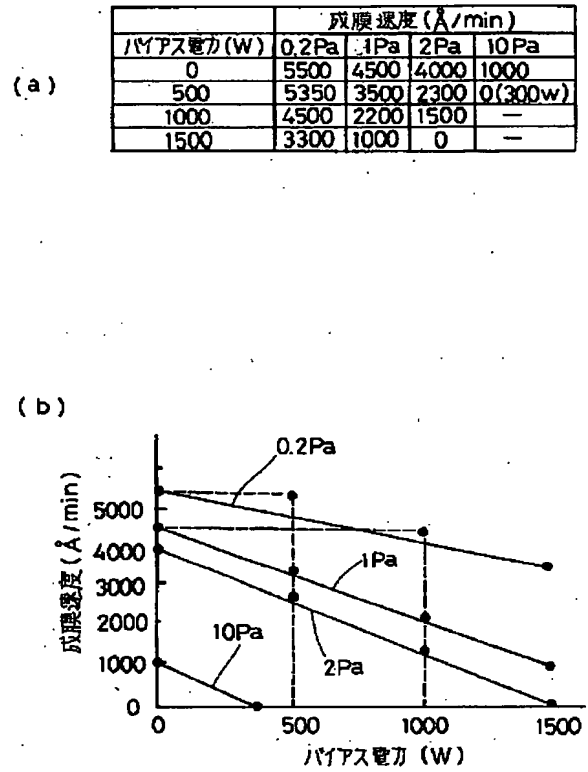
【図13】

圧力 (Pa)	ストレス (dynes/cm <sup>2</sup> )	膜剥がれテスト
0.2	$-1.2 \times 10^8$ (圧縮)	剥がれなし
1.0	$-6.9 \times 10^7$ (圧縮)	剥がれなし
1.2	$1.1 \times 10^8$ (引張り)	剥がれあり
1.5	$1.9 \times 10^8$ (引張り)	剥がれあり
2	$3.0 \times 10^8$ (引張り)	剥がれあり
10	測定不能	成膜時に既に剥がれている

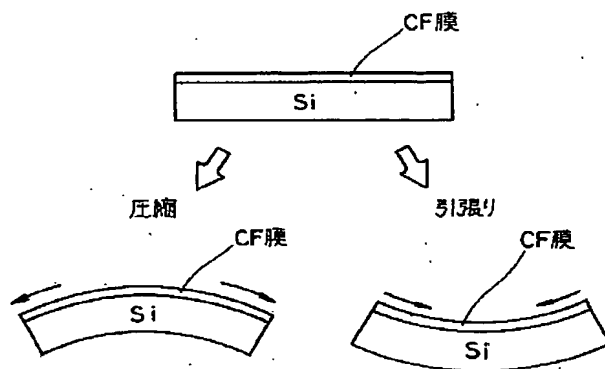
【図11】



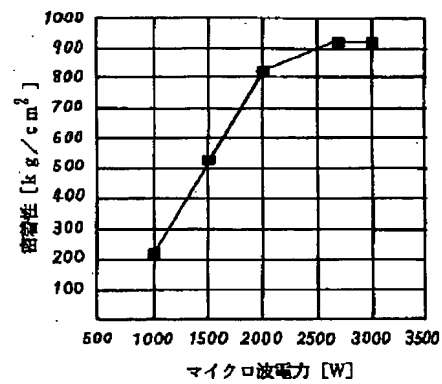
【図12】



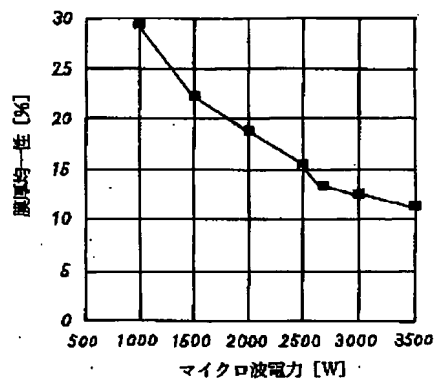
【図14】



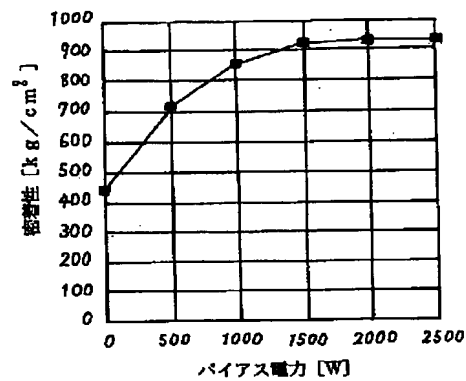
【図15】



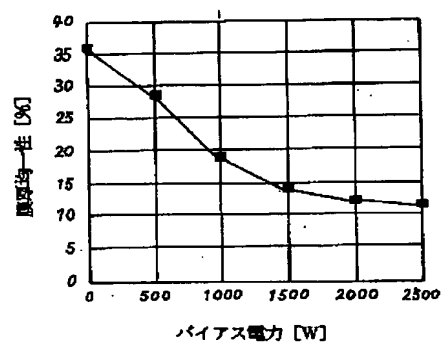
【図16】



【図17】



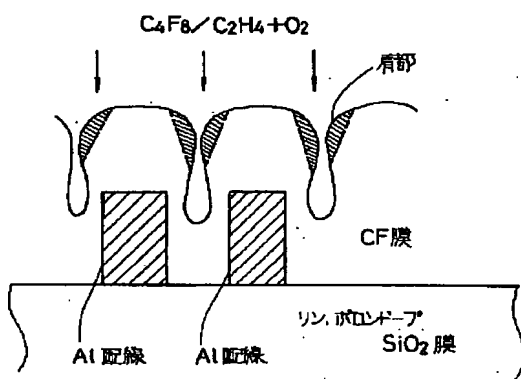
【図18】



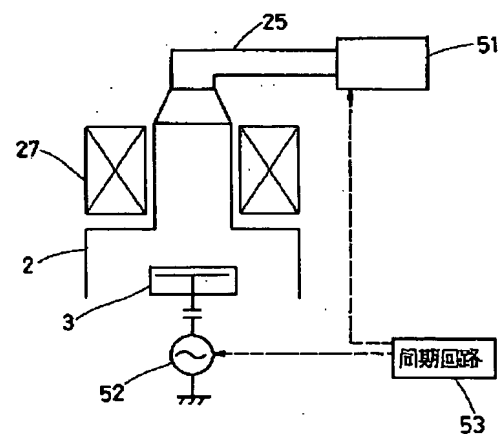
【図19】

バイアス電力 (W)	アスペクト比					
	0.8	1.0	1.5	2.0	1.5	3.0
0	×	×	×	×	×	×
500	○	×	×	×	×	×
1000	○	○	○	×	×	×
1500	○	○	○	○	×	×
2000	○	○	○	○	○	○
2500	○	○	○	○	○	○

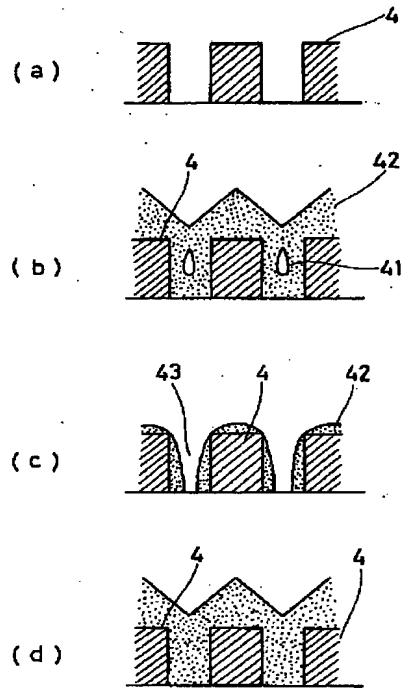
【図20】



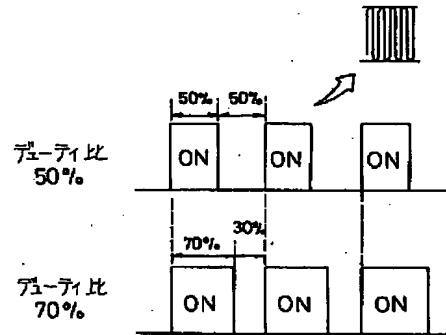
【図22】



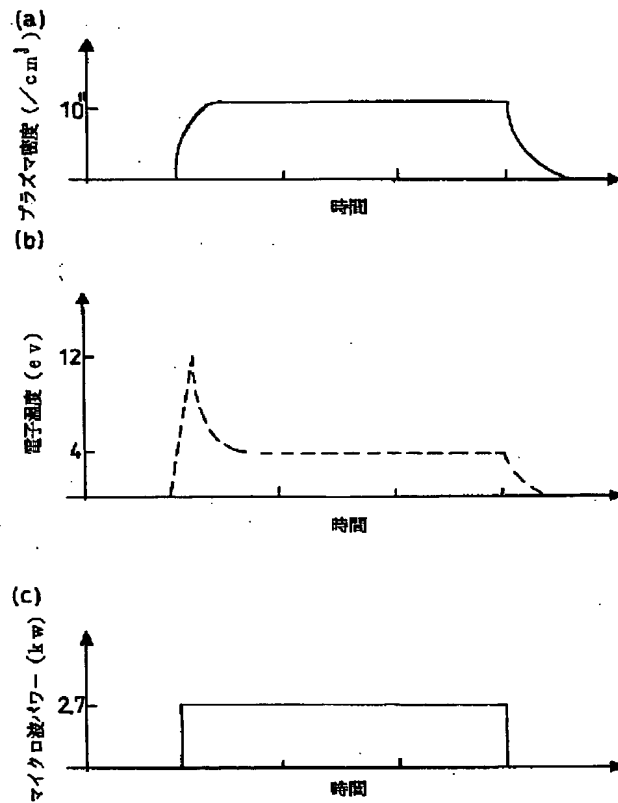
【図21】



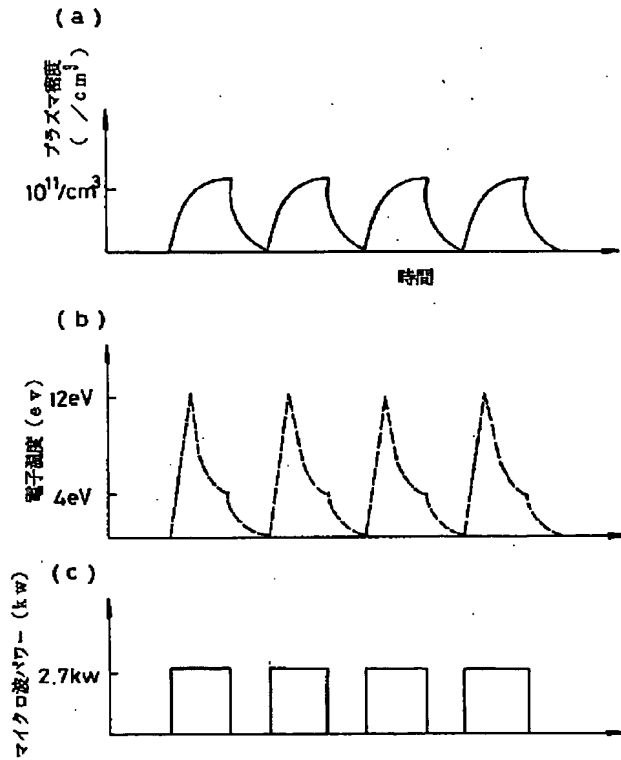
【図23】



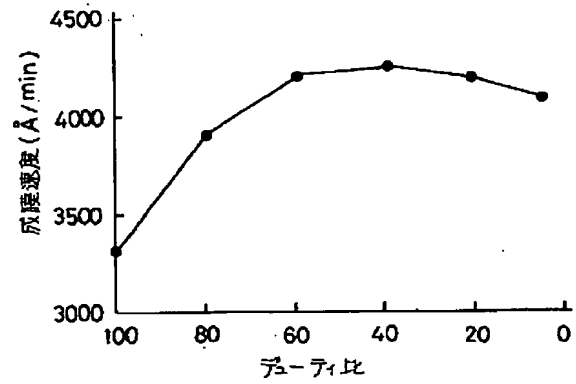
【図24】



【図25】



【図26】



【手続補正書】

【提出日】平成9年1月24日

【手続補正2】

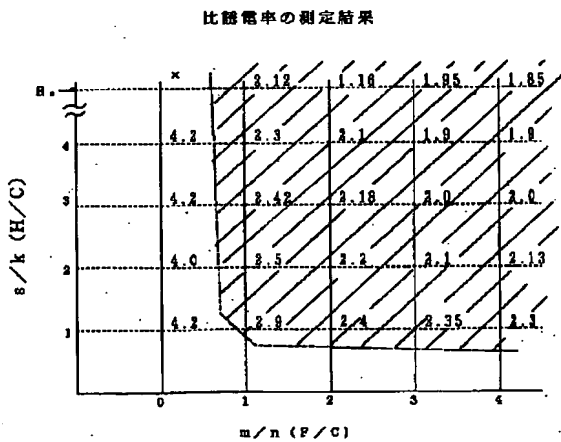
【補正対象書類名】図面

\*【補正対象項目名】全図

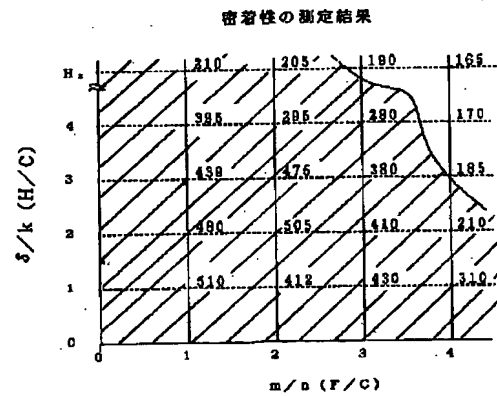
【補正方法】変更

\*【補正内容】

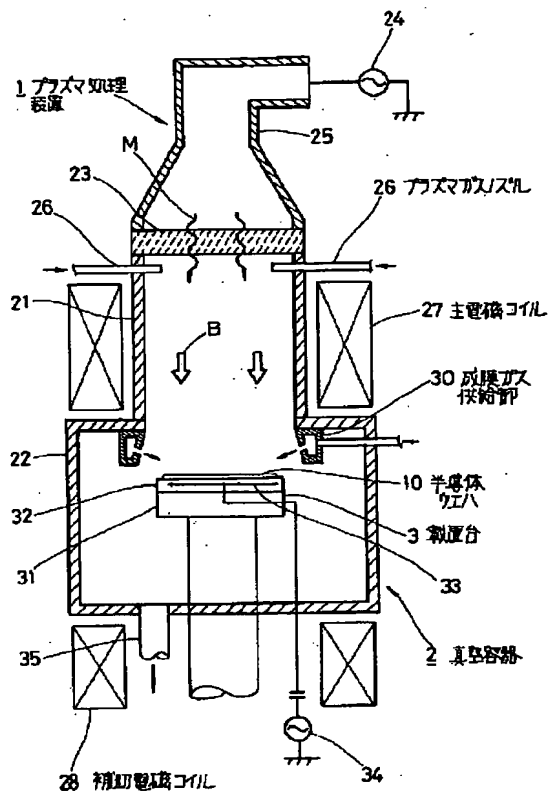
【図2】



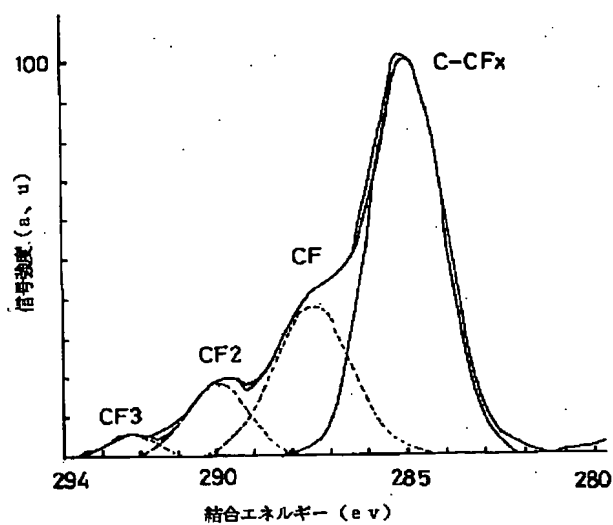
【図3】



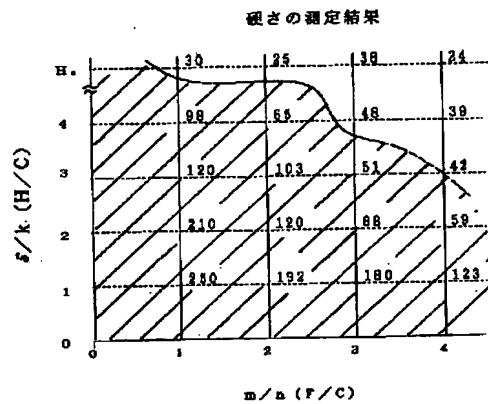
【図1】



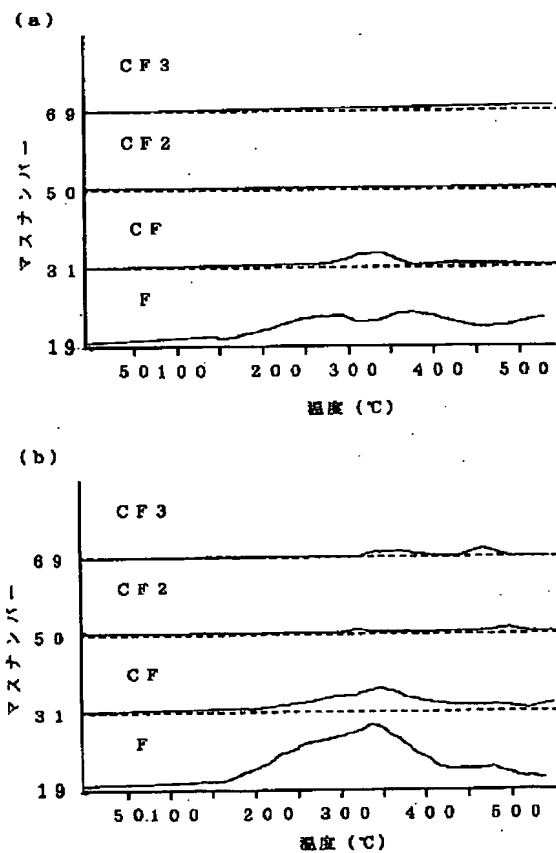
【図5】



【図4】



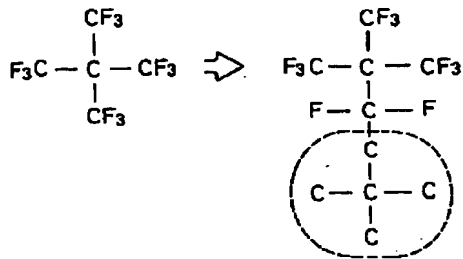
【図6】



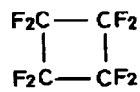


【図7】

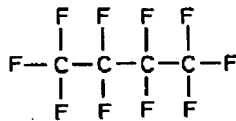
(a)



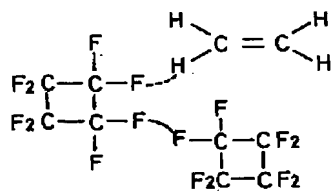
(b)



(c)

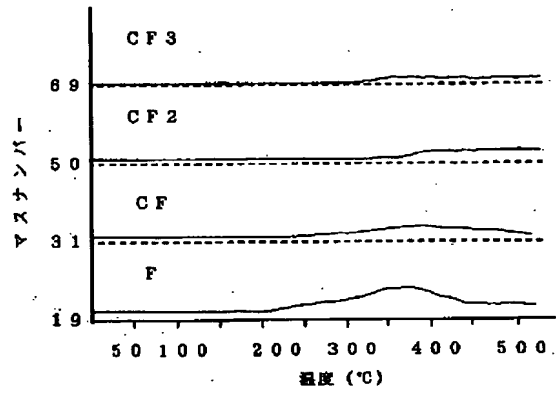


【図9】

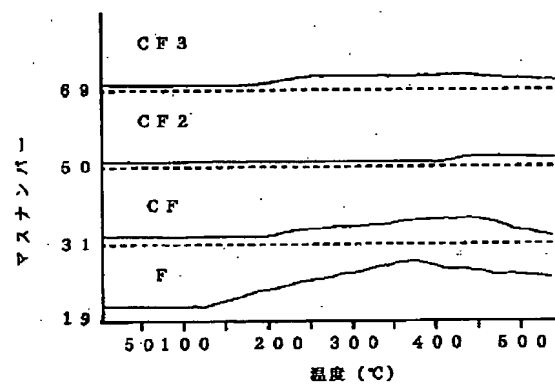


【図8】

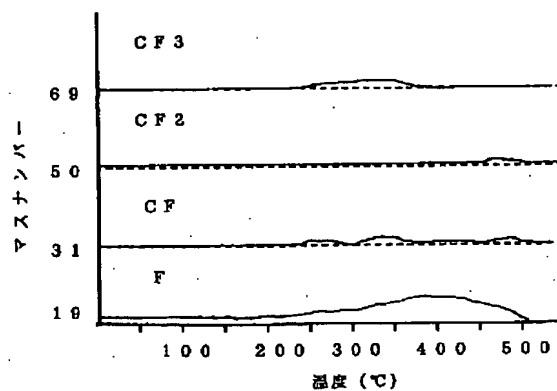
(a)



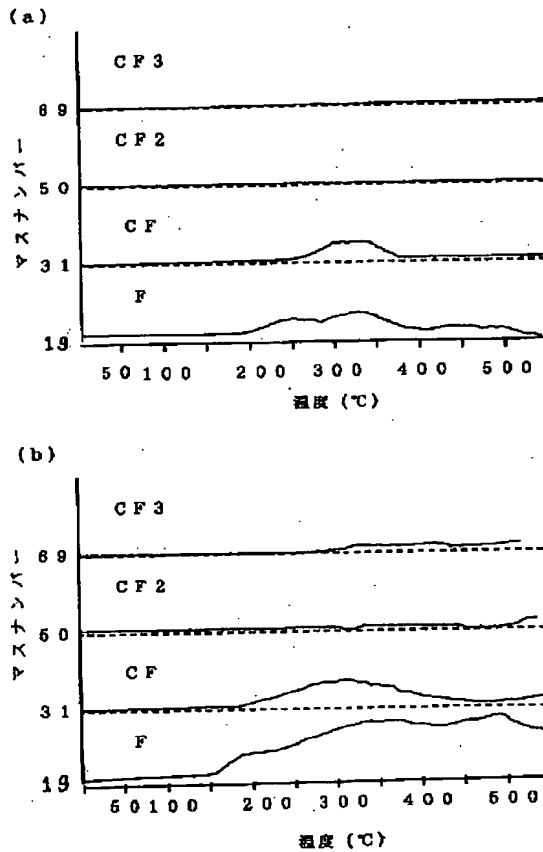
(b)



【図10】



【図11】

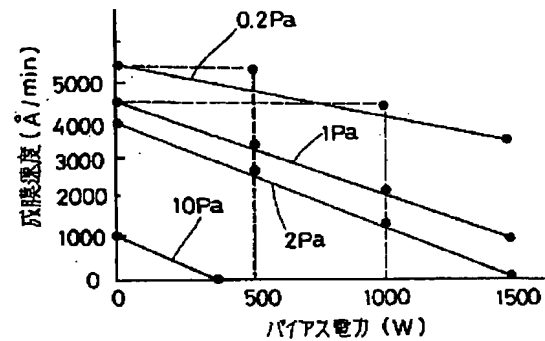


【図12】

(a)

	成膜速度 (Å/min)			
バイアス電力 (W)	0.2Pa	1Pa	2Pa	10Pa
0	5500	4500	4000	1000
500	5350	3500	2300	0(300w)
1000	4500	2200	1500	—
1500	3300	1000	0	—

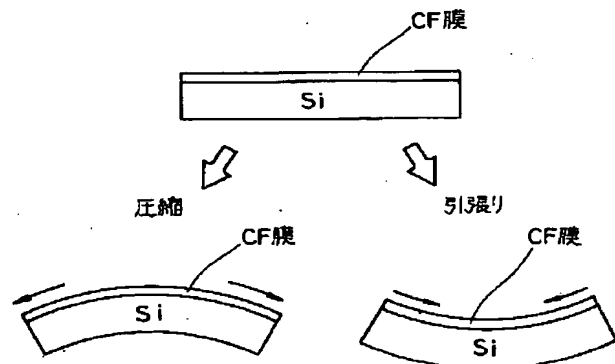
(b)



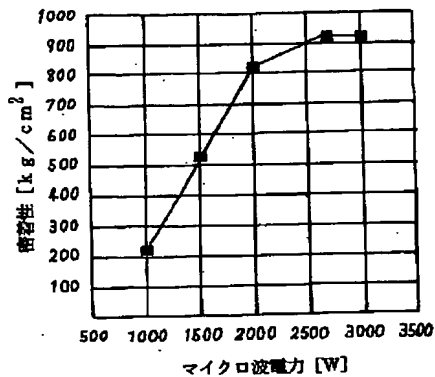
【図13】

圧力 (Pa)	ストレス (dynes/cm <sup>2</sup> )	膜剥がれテスト
0.2	$-1.2 \times 10^8$ (圧縮)	剥がれなし
1.0	$-6.9 \times 10^7$ (圧縮)	剥がれなし
1.2	$1.1 \times 10^8$ (引張り)	剥がれあり
1.5	$1.9 \times 10^8$ (引張り)	剥がれあり
2	$3.0 \times 10^8$ (引張り)	剥がれあり
10	測定不能	成膜時に既に剥がれている

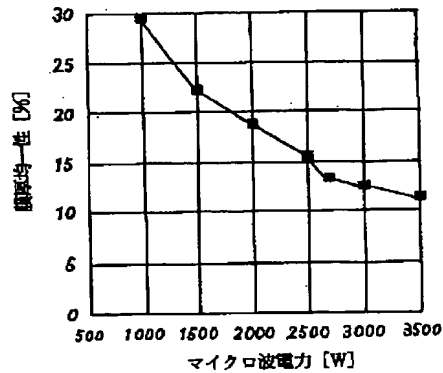
【図14】



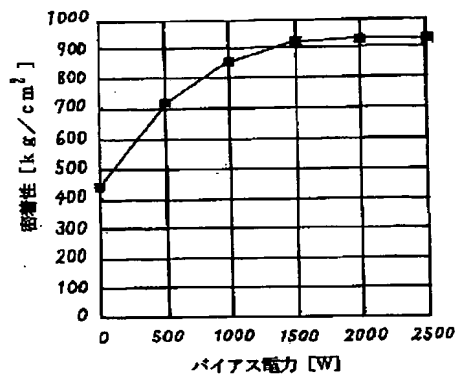
【図15】



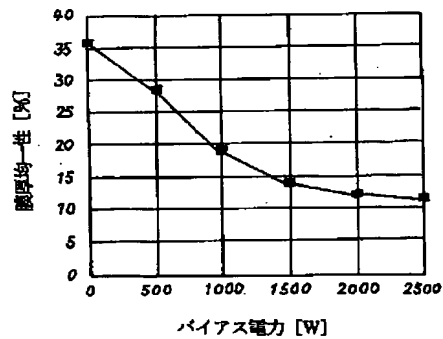
【図16】



【図17】



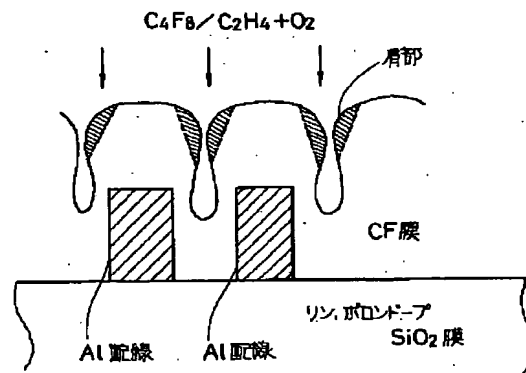
【図18】



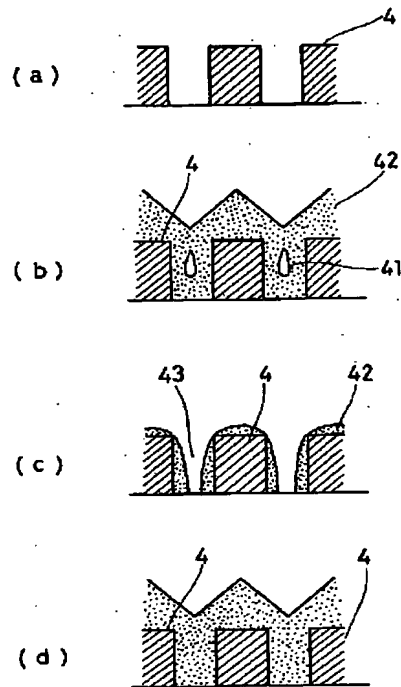
【図19】

バイアス電力 (W)	アスペクト比					
	0.8	1.0	1.5	2.0	1.5	3.0
0	×	×	×	×	×	×
500	○	×	×	×	×	×
1000	○	○	○	×	×	×
1500	○	○	○	○	×	×
2000	○	○	○	○	○	○
2500	○	○	○	○	○	○

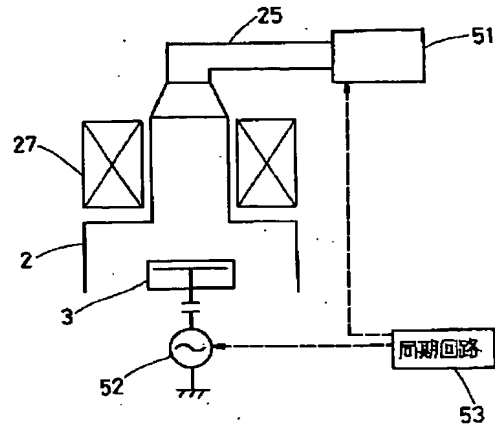
【図20】



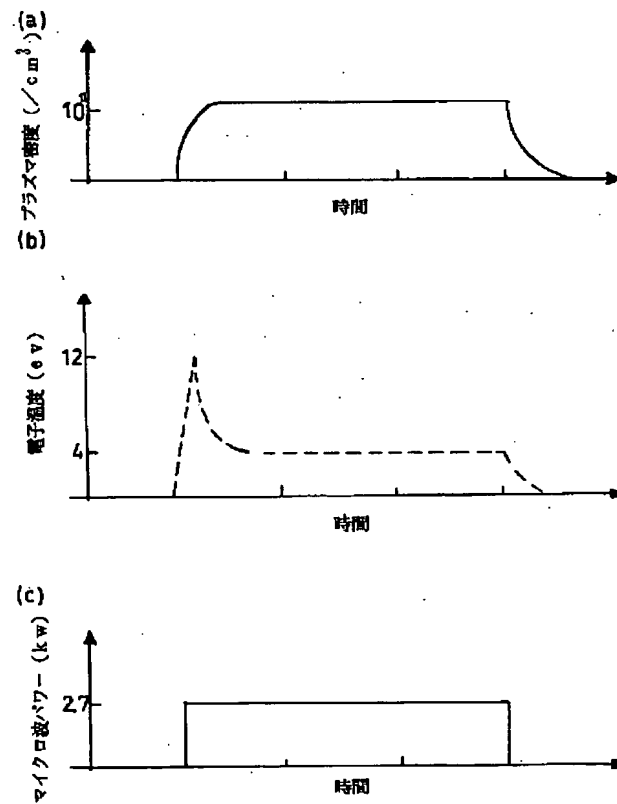
【図21】



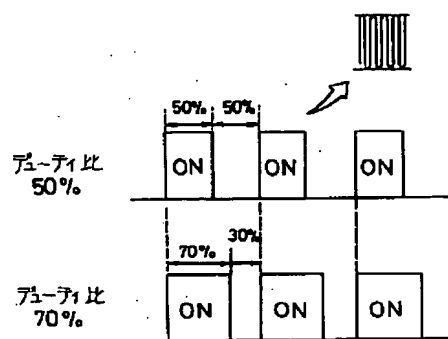
【図22】



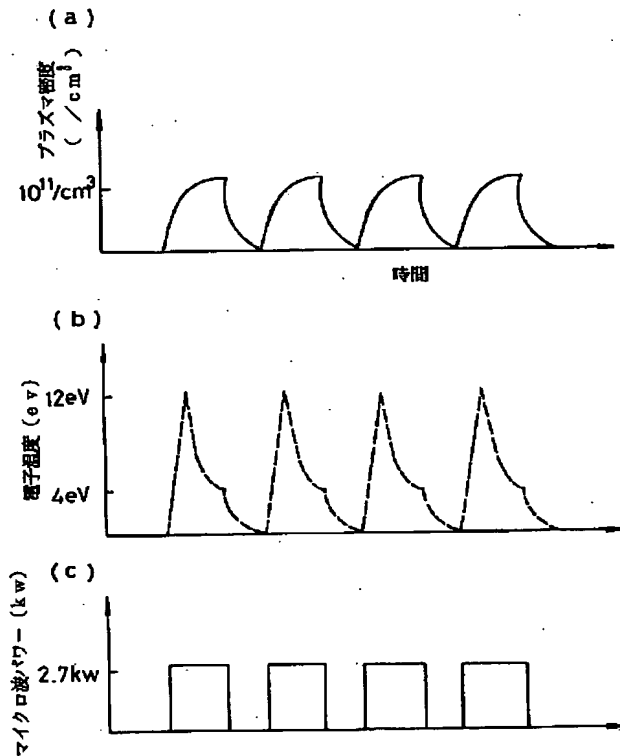
【図24】



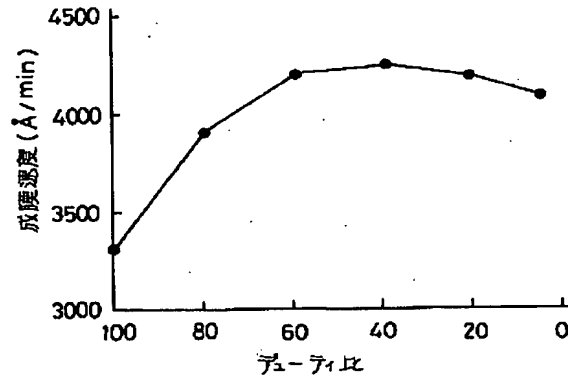
【図23】



【図25】



【図26】



## 【手続補正書】

【提出日】平成9年9月19日

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素及びフッ素の化合物ガスと炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項2】 炭素及びフッ素の化合物ガスは、炭素とフッ素との二重結合または三重結合を含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ成膜方法。

【請求項3】 炭素及びフッ素の化合物ガスは、4個のCF基が結合された炭素を含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ成膜方法。

【請求項4】 炭素、水素及びフッ素の化合物ガスと炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項5】 フッ素添加カーボン膜は、処理雰囲気中の圧力が1 Pa以下でシリコン基板上に成膜されることを特徴とする請求項1、2、3、または4記載のプラズマ成膜方法。

【請求項6】 プラズマ室内にマイクロ波を導入すると共に磁界を印加して電子サイクロトロン共鳴によりプラズマ生成用ガスをプラズマ化し、このプラズマを成膜室内に導入して、炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマによりフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する方法であって、真空雰囲気中の単位体積(1立方メートル)当たりのマイクロ波の電力を10 kW以上に設定することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項7】 被処理体の載置台を備えた真空容器内で炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化し、前記載置台にバイアス電力を印加してプラズマ中のイオンを被処理体に引き込みながら前記プラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する方法であって、

前記載置台の載置面の単位面積当たりのバイアス電力を  $3.14\text{ W/cm}^2$  以上に設定することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項8】 炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、酸素プラズマ生成用ガスを含む処理ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項9】 炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程と、次いで前記成膜ガスから酸素プラズマ生成用ガスに切換えて酸素プラズマを生成し、この酸素プラズマにより前記絶縁膜の一部をエッチングする工程と、その後酸素プラズマから前記成膜ガスに切換えてプラズマを生成し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程と、を含むことを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項10】 処理ガスに交流電力を与えてプラズマを生成し、このプラズマにより被処理体上に薄膜を成膜する方法において、前記交流電力を当該交流電力の周波数よりも低い周波数のパルスによりオン、オフしながら成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、炭素及びフッ素の化合物ガスと炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜することを特徴とする。この場合炭素及びフッ素の化合物ガスは、例えば炭素とフッ素との二重結合または三重結合を含み、あるいは4個のCF基が結合された炭素を含む。請求項4の発明は、炭素、水素及びフッ素の化合物ガスと炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶

\* 縁膜を成膜することを特徴とする。以上において、フッ素添加カーボン膜は、処理雰囲気内の圧力が例えば1Pa以下でシリコン基板上に成膜される。請求項6の発明は、プラズマ室内にマイクロ波を導入すると共に磁界を印加して電子サイクロトロン共鳴によりプラズマ生成用ガスをプラズマ化し、このプラズマを成膜室内に導入して、炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマによりフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する方法であって、真空雰囲気内の単位体積（1立方メートル）当たりのマイクロ波の電力を10kw以上に設定することを特徴とする。請求項7の発明は、被処理体の載置台を備えた真空容器内で炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化し、前記載置台にバイアス電力を印加してプラズマ中のイオンを被処理体に引き込みながら前記プラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する方法であって、前記載置台の載置面の単位面積当たりのバイアス電力を  $3.14\text{ W/cm}^2$  以上に設定することを特徴とする。請求項8の発明は、炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、酸素プラズマ生成用ガスとを含む処理ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜することを特徴とする。請求項9の発明は、炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程と、次いで前記成膜ガスから酸素プラズマ生成用ガスに切換えて酸素プラズマを生成し、この酸素プラズマにより前記絶縁膜の一部をエッチングする工程と、その後酸素プラズマから前記成膜ガスに切換えてプラズマを生成し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程と、を含むことを特徴とする。請求項10の発明は、処理ガスに交流電力を与えてプラズマを生成し、このプラズマにより被処理体上に薄膜を成膜する方法において、前記交流電力を当該交流電力の周波数よりも低い周波数のパルスによりオン、オフしながら成膜することを特徴とする。

フロントページの続き

(72)発明者 内藤 容子

神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41号 東京エレクトロン東北株式会社相模事業所内

(72)発明者 中瀬 りさ

神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41号 東京エレクトロン東北株式会社相模事業所内

(72)発明者 横山 敦  
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41  
号 東京エレクトロン東北株式会社相模事  
業所内

(72)発明者 石塚 修一  
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41  
号 東京エレクトロン東北株式会社相模事  
業所内

(72)発明者 遠藤 俊一  
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41  
号 東京エレクトロン東北株式会社相模事  
業所内

(72)発明者 斉藤 正英  
東京都港区赤坂5丁目3番6号 東京エレ  
クトロン株式会社内

(72)発明者 青木 武志  
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41  
号 東京エレクトロン東北株式会社相模事  
業所内

(72)発明者 平田 匡史  
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41  
号 東京エレクトロン東北株式会社相模事  
業所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第2区分  
 【発行日】平成11年(1999)7月2日

【公開番号】特開平10-144675  
 【公開日】平成10年(1998)5月29日  
 【年通号数】公開特許公報10-1447  
 【出願番号】特願平8-320911  
 【国際特許分類第6版】

H01L 21/314  
 21/31

【F I】

H01L 21/314 A  
 21/31 C

【手続補正書】  
 【提出日】平成9年9月19日  
 【手続補正2】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素及びフッ素の化合物ガスと炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項2】炭素及びフッ素の化合物ガスは、炭素とフッ素との二重結合または三重結合を含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ成膜方法。

【請求項3】炭素及びフッ素の化合物ガスは、4個のC F基が結合された炭素を含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ成膜方法。

【請求項4】炭素、水素及びフッ素の化合物ガスと炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項5】フッ素添加カーボン膜は、処理雰囲気中の圧力が1 Pa以下でシリコン基板上に成膜されることを特徴とする請求項1、2、3、または4記載のプラズマ成膜方法。

【請求項6】プラズマ室内にマイクロ波を導入すると共に磁界を印加して電子サイクロトロン共鳴によりプラズマ生成用ガスをプラズマ化し、このプラズマを成膜室内に導入して、炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマによりフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する方法であって、  
 真空雰囲気内の単位体積(1立方メートル)当たりのマ

イクロ波の電力を10 kw以上に設定することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項7】被処理体の載置台を備えた真空容器内で炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化し、前記載置台にバイアス電力を印加してプラズマ中のイオンを被処理体に引き込みながら前記プラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する方法であって、

前記載置台の載置面の単位面積当たりのバイアス電力を3.14 W/cm<sup>2</sup>以上に設定することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項8】炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、酸素プラズマ生成用ガスとを含む処理ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項9】炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程と、  
 次に前記成膜ガスから酸素プラズマ生成用ガスに切換えて酸素プラズマを生成し、この酸素プラズマにより前記絶縁膜の一部をエッチングする工程と、

その後酸素プラズマから前記成膜ガスに切換えてプラズマを生成し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程と、を含むことを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項10】処理ガスに交流電力を与えてプラズマを生成し、このプラズマにより被処理体上に薄膜を成膜する方法において、  
 前記交流電力を当該交流電力の周波数よりも低い周波数のパルスによりオン、オフしながら成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。



【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、炭素及びフッ素の化合物ガスと炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜することを特徴とする。この場合炭素及びフッ素の化合物ガスは、例えば炭素とフッ素との二重結合または三重結合を含み、あるいは4個のCF基が結合された炭素を含む。請求項4の発明は、炭素、水素及びフッ素の化合物ガスと炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜することを特徴とする。以上において、フッ素添加カーボン膜は、処理雰囲気圧力が例えば1Pa以下でシリコン基板上に成膜される。請求項6の発明は、プラズマ室内にマイクロ波を導入すると共に磁界を印加して電子サイクロトロン共鳴によりプラズマ生成用ガスをプラズマ化し、このプラズマを成膜室内に導入して、炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマによりフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する方法であって、真空雰囲気内の単位体積（1立方メートル）当たりのマイクロ波の電力を10kw以上に設定することを特徴とする。請求項7の発明は、被処理体の載置台を備えた真空容器\*

\*内で炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、炭化水素ガスとを含む成膜ガスをプラズマ化し、前記載置台にバイアス電力を印加してプラズマ中のイオンを被処理体に引き込みながら前記プラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する方法であって、前記載置台の載置面の単位面積当たりのバイアス電力を $3.14\text{ W/cm}^2$ 以上に設定することを特徴とする。請求項8の発明は、炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスと、酸素プラズマ生成用ガスとを含む処理ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜することを特徴とする。請求項9の発明は、炭素及びフッ素の化合物ガスあるいは炭素、フッ素及び水素の化合物ガスを含む成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程と、次いで前記成膜ガスから酸素プラズマ生成用ガスに切換えて酸素プラズマを生成し、この酸素プラズマにより前記絶縁膜の一部をエッチングする工程と、その後酸素プラズマから前記成膜ガスに切換えてプラズマを生成し、このプラズマにより被処理体上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜する工程と、を含むことを特徴とする。請求項10の発明は、処理ガスに交流電力を与えてプラズマを生成し、このプラズマにより被処理体上に薄膜を成膜する方法において、前記交流電力を当該交流電力の周波数よりも低い周波数のパルスによりオン、オフしながら成膜することを特徴とする。

【手続補正書】

【提出日】平成9年1月24日

【手続補正2】

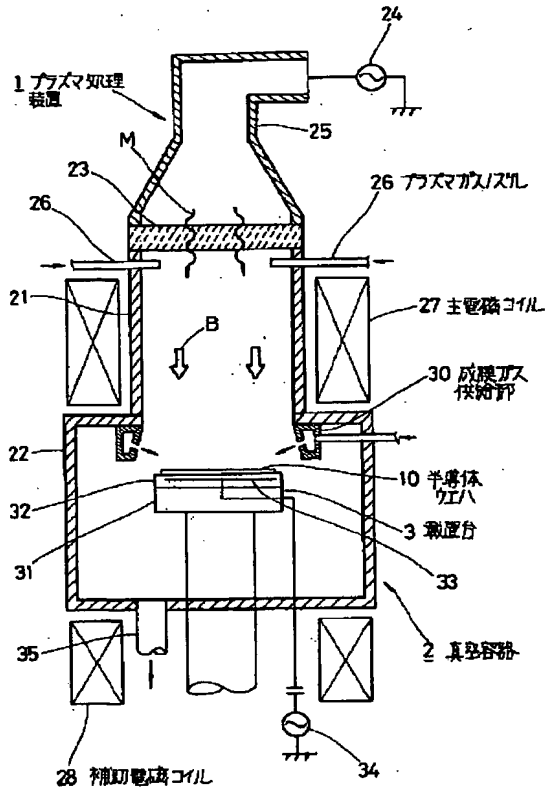
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

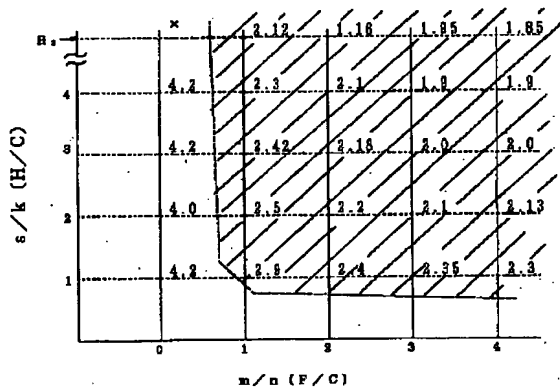
【補正内容】

【図1】



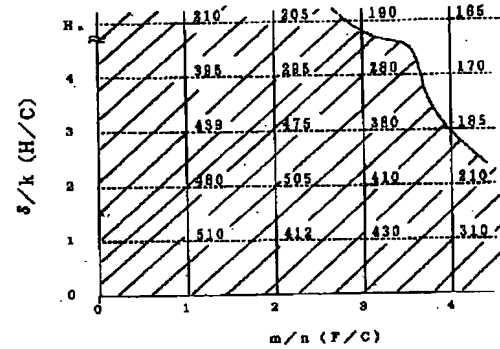
【図2】

比誘電率の測定結果



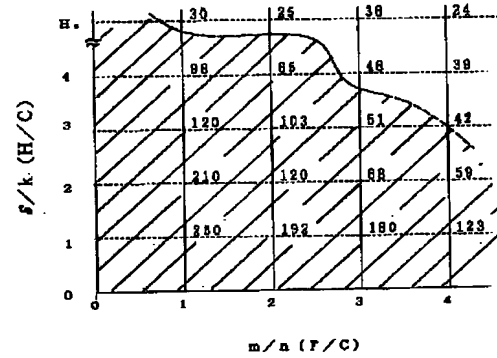
【図3】

密着性の測定結果

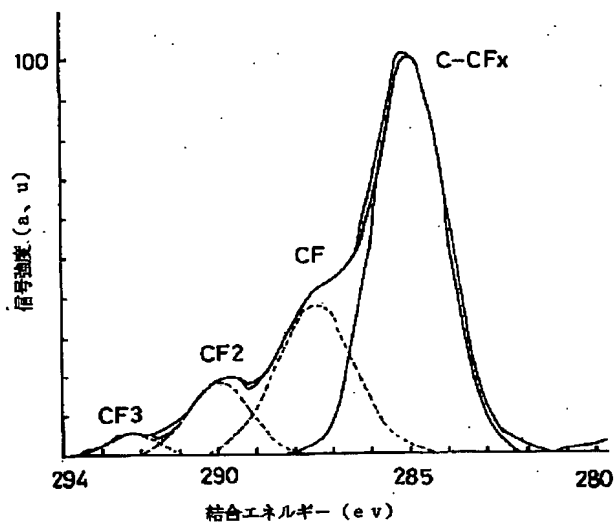


【図4】

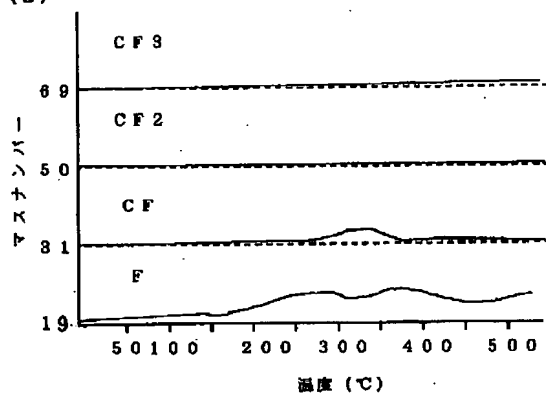
硬さの測定結果



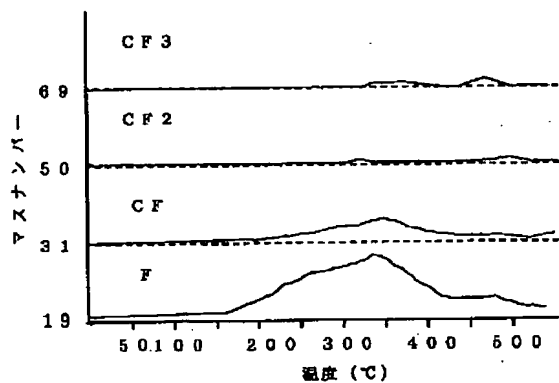
【図5】



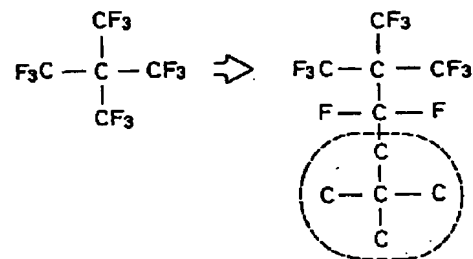
【図6】  
(a)



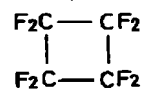
(b)



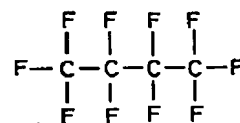
(a)



(b)

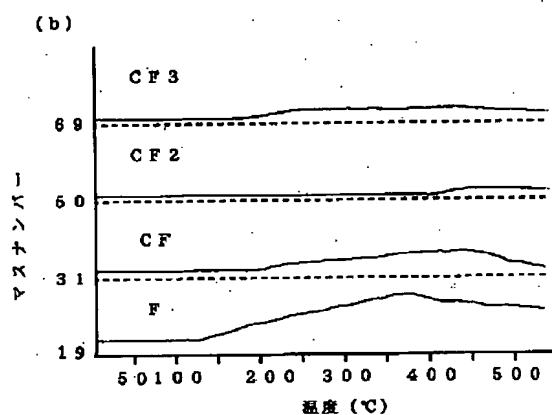
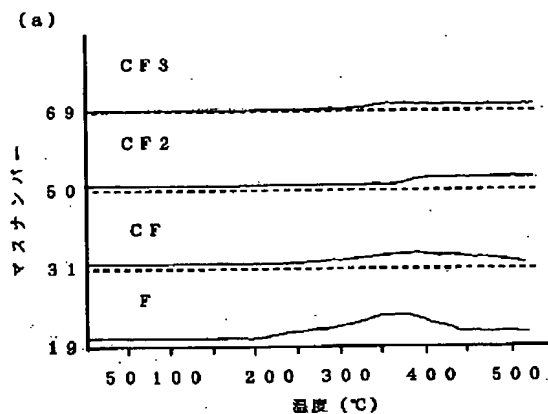


(c)

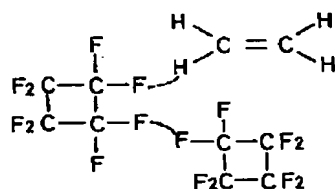


【図8】

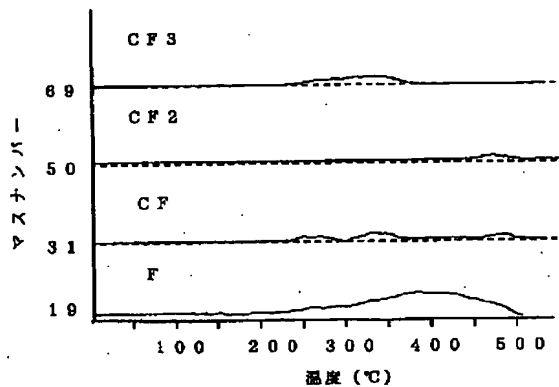
【図7】



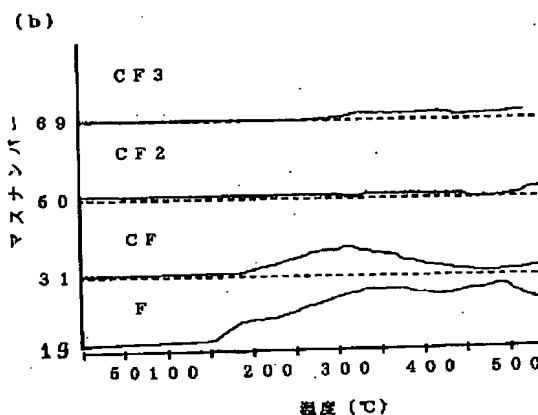
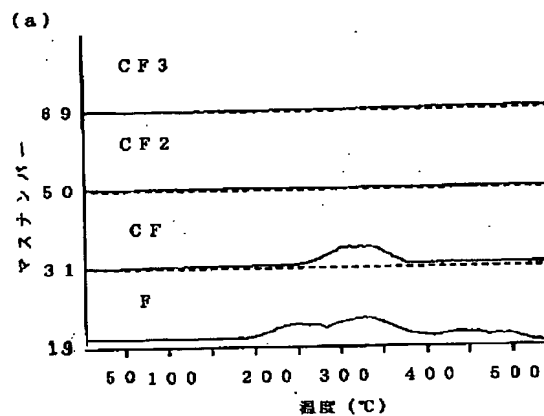
【図9】



【図10】



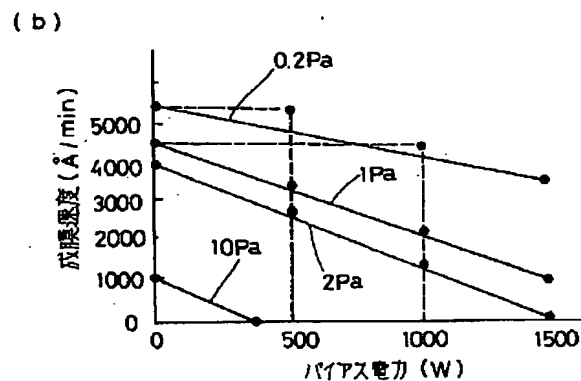
【図11】



【図12】

バイアス電力 (W)	成膜速度 (Å/min)			
	0.2Pa	1Pa	2Pa	10Pa
0	5500	4500	4000	1000
500	5350	3500	2300	0 (300w)
1000	4500	2200	1500	—
1500	3300	1000	0	—

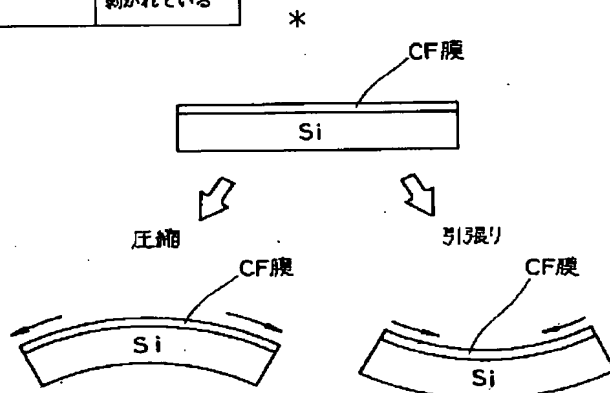
(a)



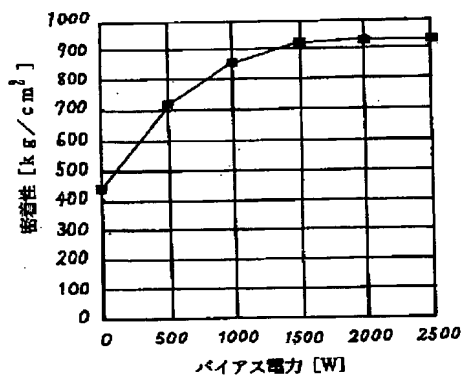
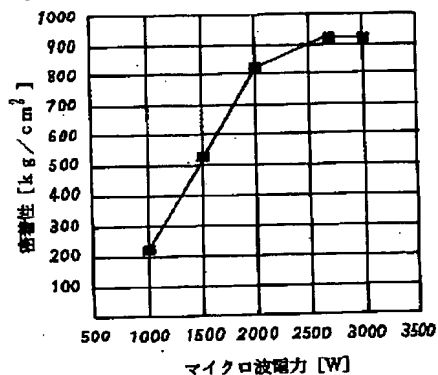
【図13】

圧力 (Pa)	ストレス (dynes/cm <sup>2</sup> )	膜剥がれテスト
0.2	$-1.2 \times 10^8$ (圧縮)	剥がれなし
1.0	$-6.9 \times 10^7$ (圧縮)	剥がれなし
1.2	$1.1 \times 10^8$ (引張り)	剥がれあり
1.5	$1.9 \times 10^8$ (引張り)	剥がれあり
2	$3.0 \times 10^8$ (引張り)	剥がれあり
10	測定不能	成膜時に既に剥がれている

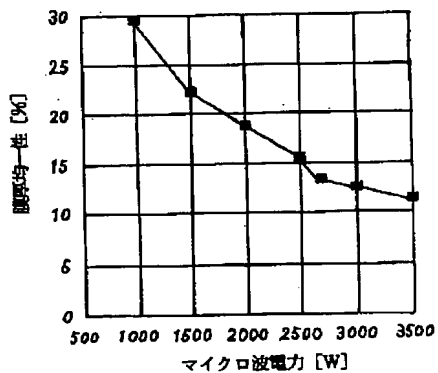
\*【図14】



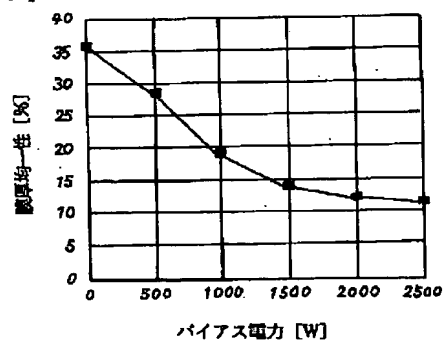
【図15】



【図16】



【図18】

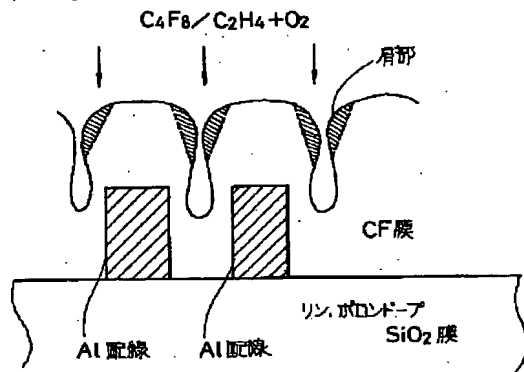


【図17】

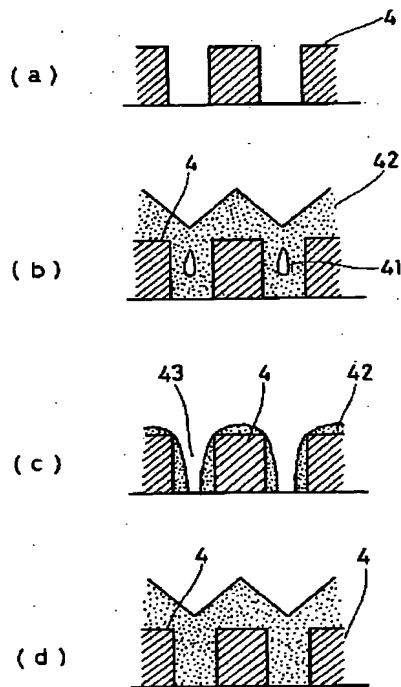
【図19】

バイアス電力 (W)	アスペクト比					
	0.8	1.0	1.5	2.0	1.5	3.0
0	×	×	×	×	×	×
500	○	×	×	×	×	×
1000	○	○	○	×	×	×
1500	○	○	○	○	×	×
2000	○	○	○	○	○	○
2500	○	○	○	○	○	○

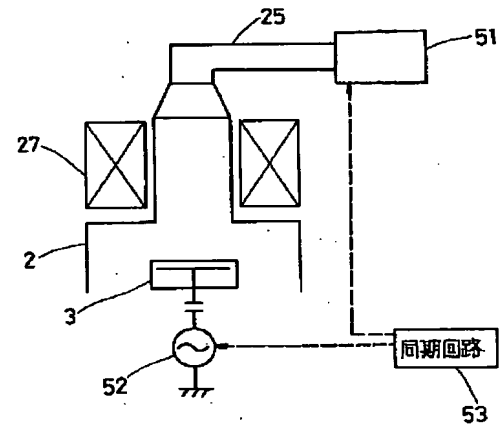
【図20】



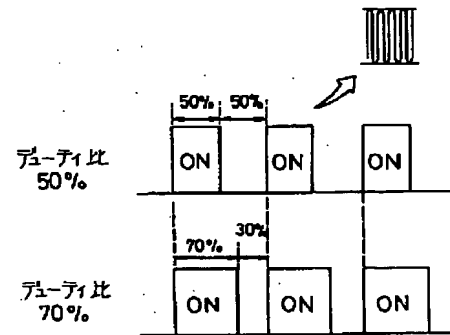
【図21】



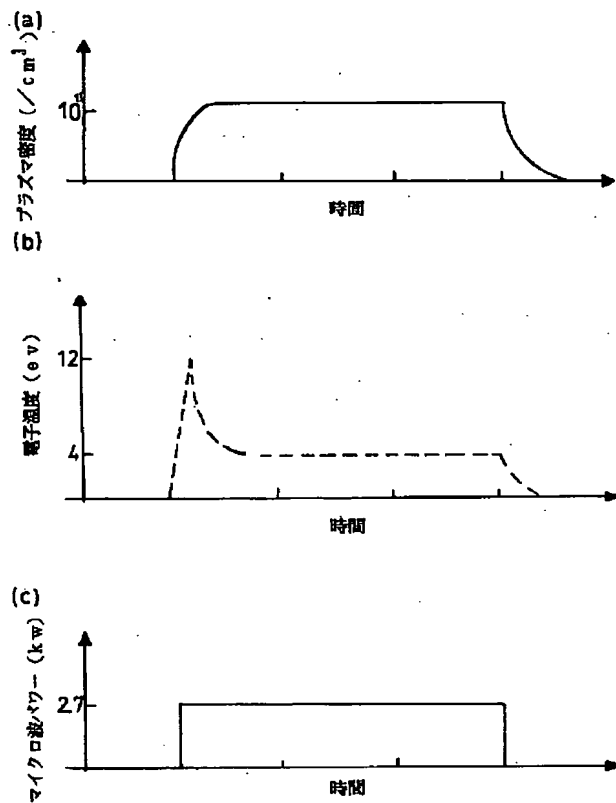
【図22】



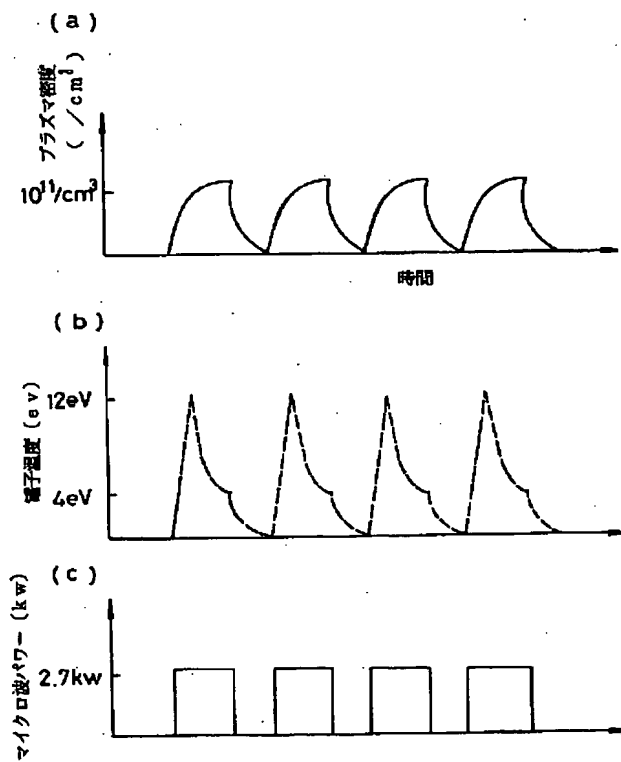
【図23】



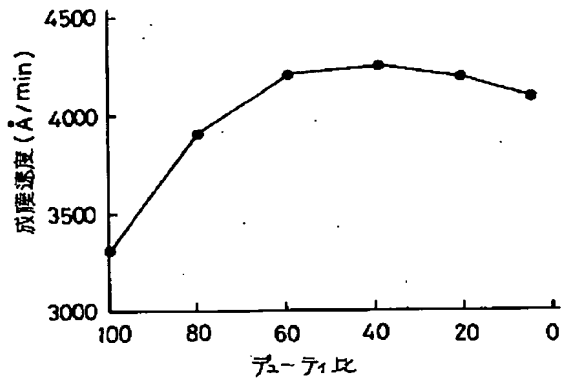
【図24】



【図25】



【図26】





【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第7部門第2区分  
【発行日】平成13年8月17日(2001. 8. 17)

【公開番号】特開平 10-144675  
【公開日】平成 10 年 5 月 29 日（1998. 5. 29）  
【年通号数】公開特許公報 10-1447  
【出願番号】特願平 8-320911  
【国際特許分類第 7 版】

H01L 21/314  
21/31

【 F I 】

H01L	21/314	A
	21/31	C

【手続補正書】  
【提出日】平成12年9月25日（2000. 9. 25）

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項１】 多層配線構造を備えた半導体装置の製造方法であって、フッ素添加カーボン膜からなる層間絶縁層を形成する際、原料ガスとして、一つの炭素に４個のＣＦ系の基が結合している分子構造のガスを用いて行なうことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 前記一つの炭素に4個のC F系の基が結合している分子構造のガスは、C (C F<sub>3</sub>)<sub>4</sub>ガスまたはC (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>ガスである請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】 前記フッ素添加カーボン膜からなる層間絶縁層を形成する際、さらに、C4F8ガスまたはC2F2ガスの少なくとも一方を添加した請求項1または2記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 多層配線構造を備えた半導体装置の製造方法であって、フッ素添加カーボン膜からなる層間絶縁層を形成する際、原料ガスとして、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{F}$ ガス、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{F}$ ガス、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{F}$ ガス、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ ガス、 $\text{CHF}_3$ ガス、 $\text{CH}_3\text{F}$ ガス、または、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ ガスのいずれかのガスを用いて行なうことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項5】 前記フッ素添加カーボン膜からなる層間絶縁層を形成する際、CH系のガスとCF系のガスとをさらに添加した請求項4記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】 多層配線構造を備えた半導体装置の製造方法であって、フッ素添加カーボン膜からなる層間絶縁層を、配線間に形成する際、少なくとも、 $C_nF_m$ ガス、及び $C_kH_s$ ガス（ $n$ 、 $m$ 、 $k$ 、 $s$ は整数）を含む成膜ガスに、 $O_2$ ガスを添加したことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項7】 前記O<sub>2</sub>ガスは成膜処理の途中で添加される請求項6記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化を図るために、パターンの微細化、回路の多層化といった工夫が進められており、そのうちの一つとして配線を多層化する技術がある。多層配線構造をとるためには、 $n$ 層目の配線層と $(n+1)$ 番目の配線層の間を導電層で接続すると共に、導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。この層間絶縁膜の代表的なものとして $\text{SiO}_2$ 膜があるが、近年デバイスの動作についてより一層の高速化を図るために層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが要求されており、層間絶縁膜の材質についての検討がなされている。即ち $\text{SiO}_2$ は比誘電率がおよそ4であり、これよりも小さい材質の発掘に力が注がれている。そのうちの一つとして比誘電率が3.5である $\text{SiOF}$ の実現化が進められているが、本発明者は比誘電率が更に小さいフッ素添加カーボン膜に注目している。

【0003】

【発明が解決しようする課題】ところで層間絶縁膜については、小さい比誘電率であることの他に密着性が大きいこと、機械的強度が大きいこと、熱的安定性に優れていることなどが要求される。フッ素添加カーボンとして

商品名テフロン（ポリテトラフルオロエチレン）がよく知られているが、これは極めて密着性が悪く、硬度も小さい。従ってフッ素添加カーボン膜を層間絶縁膜として用いるといっても、膜質に未知な部分が多く、現状では実用化が困難である。

【0004】本発明は、このような事情の下になされたものでありその目的は、フッ素添加カーボンからなる層間絶縁膜を備えた半導体装置を製造するのに好適な方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、多層配線構造を備えた半導体装置の製造方法であって、フッ素添加カーボン膜からなる層間絶縁層を形成する際、原料ガスとして、一つの炭素に4個のCF系の基が結合している分子構造のガスを用いて行なうことを特徴とするものである。前記一つの炭素に4個のCF系の基が結合している分子構造のガスは、例えばC(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>ガスまたはC(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>ガスである。前記フッ素添加カーボン膜からなる層間絶縁層を形成する際、さらに、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガスまたはC<sub>2</sub>F<sub>2</sub>ガスの少なくとも一方を添加するようにしてもよい。他の発明は、多層配線構造を備えた半導体装置の製造方法であって、フッ素添加カーボン膜からなる層間絶縁層を形成する際、原料ガスとして、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Fガス、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Fガス、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>Fガス、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Fガス、CHF<sub>3</sub>ガス、CH<sub>3</sub>Fガス、または、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>ガス、のいずれかのガスを用いて行なうことを特徴とする。この場合、前記フッ素添加カーボン膜からなる層間絶縁層を形成する際、CH系のガスとCF系のガスとをさらに添加するようにしてもよい。更にまた他の発明は、多層配線構造を備えた半導体装置の製造方法であって、フッ素添加カーボン膜からなる層間絶縁層を、配線間に形成する際、少なくとも、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>ガス、及びC<sub>k</sub>H<sub>s</sub>ガス（n、m、k、sは整数）とを含む成膜ガスに、O<sub>2</sub>ガスを添加したことを特徴とする。この場合、前記O<sub>2</sub>ガスは例えば成膜処理の途中で添加される。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態は、例えば半導体デバイスの層間絶縁膜に適したフッ素添加カーボン（以下「CF膜」という）を製造するプロセス条件、例えば原料ガスの種類や圧力などとCF膜の膜質との関係を調べ、最適な（プロセス条件）を見出した点に特徴がある。先ずこの実施の形態に用いられるプラズマ処理装置の一例を図1に示す。図示するようにこのプラズマ処理装置1は、例えばアルミニウム等により形成された真空容器2を有しており、この真空容器2は上方に位置してプラズマを発生させる筒状のプラズマ室21と、この下方に連通させて連結され、プラズマ室21よりは口径の大きい筒状の成膜室22とからなる。なおこの真空容器2は接地されてゼロ電位になっている。

【0007】この真空容器2の上端は、開口されてこの部分にマイクロ波を透過する部材例えば石英等の材料で形成された透過窓23が気密に設けられており、真空容器2内の真空状態を維持するようになっている。この透過窓23の外側には、例えば2.45GHzのプラズマ発生用高周波供給手段としての高周波電源部24に接続された導波管25が設けられており、高周波電源部24に発生したマイクロ波Mを導波管25で案内して透過窓23からプラズマ室21内へ導入し得るようになっている。

【0008】プラズマ室21を区画する側壁には例えばその周方向に沿って均等に配置したプラズマガスノズル26が設けられると共にこのノズル26には、図示しないプラズマガス源、例えばArガスやO<sub>2</sub>ガス源が接続されており、プラズマ室21内の上部にArガスやO<sub>2</sub>ガス等のプラズマガスをムラなく均等に供給し得るようになっている。なお図中ノズル26は図面の煩雑化を避けるため2本しか記載していないが、実際にはそれ以上設けている。

【0009】また、プラズマ室21を区画する側壁の外周には、これに接近させて磁界形成手段として例えばリング状の主電磁コイル27が配置されると共に、成膜室22の下方側にはリング状の補助電磁コイル28が配置され、プラズマ室21から成膜室22に亘って上から下に向かう磁界例えば875ガウスの磁界Bを形成し得るようになっており、ECRプラズマ条件が満たされている。なお電磁コイルに代えて永久磁石を用いてもよい。

【0010】このようにプラズマ室21内に周波数の制御されたマイクロ波Mと磁界Bとを形成することにより、これらの相互作用により上記ECRプラズマが発生する。この時、前記周波数にて前記導入ガスに共鳴作用が生じてプラズマが高い密度で形成されることになる。すなわちこの装置は、電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマ処理装置を構成することになる。

【0011】一方前記成膜室22の上部即ちプラズマ室21と連通している部分には、リング状の成膜ガス供給部30が設けられており、内周面から成膜ガスが噴出するようになっている。また成膜室22内には、載置台3が昇降自在に設けられている。この載置台3は、例えばアルミニウム製の本体31の上に、ヒータを内蔵した静電チャック32を設けてなり、静電チャック32の電極33にはウエハWにイオンを引き込むためのバイアス電圧を印加するように例えば高周波電源部34が接続されている。そしてまた成膜室22の底部には排気管35が接続されている。

【0012】次に上述の装置を用いて被処理体であるウエハ10上にCF膜よりなる層間絶縁膜を形成する方法について説明する。先ず、真空容器2の側壁に設けた図示しないゲートバルブを開いて図示しない搬送アームにより、例えば表面にアルミニウム配線が形成された被処

理体であるウエハ10を図示しないロードロック室から搬入して載置台3上に載置する。

【0013】続いて、このゲートバルブを閉じて内部を密閉した後、排気管35より内部雰囲気を排出して所定の真空度まで真空引きし、プラズマガスノズル26からプラズマ室21内へプラズマ発生用ガス例えばArガスを導入すると共に成膜ガス供給部30から成膜室22内へ成膜ガス例えばCF<sub>4</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを夫々流量60sccm及び30sccmで導入する。そして真空容器2内を例えば0.1Paのプロセス圧に維持し、かつ高周波電源部34により載置台3に13.56MHz、1500Wのバイアス電圧を印加すると共に、載置台3の表面温度を320℃に設定する。

【0014】プラズマ発生用高周波電源部24からの2.45GHzの高周波（マイクロ波）は、導波管25を搬送されて真空容器2の天井部に至り、この透過窓23を透過してマイクロ波Mがプラズマ室21内へ導入される。このプラズマ室21内には、電磁コイル27、28により発生した磁界Bが上方から下方に向けて例えば875ガウスの強さで印加されており、この磁界Bとマイクロ波Mとの相互作用でE（電界）×B（磁界）を誘発して電子サイクロトロン共鳴が生じ、この共鳴によりArガスがプラズマ化され、且つ高密度化される。なおArガスを用いることによりプラズマが安定化する。

【0015】プラズマ生成室21より成膜室22内に流れ込んだプラズマ流は、ここに供給されているC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを活性化させて活性種を形成する。一方プラズマイオンこの例ではArイオンはプラズマ引き込み用のバイアス電圧によりウエハ10に引き込まれ、ウエハ10表面のパターン（凹部）に堆積されたCF膜の角をArイオンのスパッタエッチング作用により削り取って間口を広げながら、CF膜が成膜されて凹部内に埋め込まれる。

【0016】ここで本発明者は成膜ガスとしてC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>ガスとCKHSガスを組み合わせた場合、n、m、k、sと膜質とがどのように対応するかを調べた。ただしn、m、k、sは整数である。実験としては、C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>ガスとCKHSガスとの流量を夫々60sccm及び30sccmとし、その他のプロセス条件は上述の実施の形態と同じにして厚さ1μmのCF膜を成膜し、得られたCF膜について比誘電率、密着性及び硬さを調べた。

【0017】C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>ガスとしては、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>などを用いることができ、またCKHSガスとしてはH<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>などを用いることができる。図2～図4は夫々比誘電率、密着性及び硬さについての結果を示し、横軸にC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>ガスのmとnとの比をとり、縦軸にCKHSガスのsとkとの比をとっている。縦軸と横軸の各値の交点に記載した数値がデータであり、例

えば図2でいえばC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスの組み合わせでは、比誘電率は2.3である。ただし最上段のデータはCKHSガスとしてH<sub>2</sub>ガスをを用いたものである。

【0018】比誘電率の測定については、ベアシリコン表面にCF膜を形成し、更にその上にアルミニウム電極を形成し、シリコン層と電極との間に比誘電率メータの電極を接続してCF膜の比誘電率を測定した。密着性の測定については、ベアシリコン表面にCF膜を形成し、このCF膜表面に密着試験子を接着剤で固定し、試験子を引き上げてCF膜がベアシリコンから剥がれたときの試験子単位面積当りの引き上げ力（kg/cm<sup>2</sup>）の大きさを指標とした（セバスタン法）。硬さの測定については島津ダイナミック超微小硬度計DUH-200を用い、稜間隔115度、圧子先端曲率半径0.1μm以下の三角錐圧子により試験荷重500mgf、負荷速度29mgf/sec試験荷重保持時間5secの条件でCF膜に対して押し込み試験を行った。押し込み深さをD（μm）とすると、係数（37.838）×荷重/D<sup>2</sup>を硬さの指標（ダイナミック硬度）とした。

【0019】デバイスの高速化に対応するためには比誘電率が3.0以下好ましくは2.5以下であることが必要であり、この範囲を満足する成膜ガスの組み合わせの範囲を図2中斜線で示す。密着性については上述の試験の場合、200kg/cm<sup>2</sup>以上あればデバイスに組み込んだときに膜剥がれのおそれはなく、この範囲を図3中斜線で示す。硬さについては、あまり小さいと、例えば表面を機械的研磨して平坦化するエッチバック工程が困難になるため、40以上好ましくは50以上であることが必要であり、この範囲を図4中斜線で示す。このような結果に対して考察すると、比を上げるためには膜中のFの比率を多くすればよいが、Fの比率が多過ぎると密着性が悪くかつ硬さが小さくなる。この理由は密着性及び硬さは膜中のC-C結合に寄与していると考えられ、Fの比率が多いと、C-C結合が少なくなるためと考えられる。

【0020】従って比誘電率が低く、かつ十分な密着性、硬さを確保するためには図2～図4の斜線領域がオーバーラップする範囲であることが好ましい。ただし硬さについては、図4の斜線領域から外れている場合CF膜の表面に硬度の大きい膜を付けて表面を保護する方法もある。図5はC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスの混合ガスを成膜ガスとした既述のプロセス条件におけるCF膜のX線光電子分光スペクトルの結果を示し、この結果からCF<sub>3</sub>基、CF<sub>2</sub>、CF基及びC-CFx基が含まれていることが分かる。

【0021】以上のことから上述の実施の形態で成膜したCF膜は比誘電率が2.4、密着性が412、硬度が192であり、層間絶縁膜として好ましいものであることが分かる。なお上述の例ではC<sub>n</sub>F<sub>m</sub>ガス及びCKH

s ガスに加えてH<sub>2</sub> ガスを添加してもよい。

【0022】本発明の他の実施の形態では、原料ガスであるCF系のガスとして二重結合あるいは三重結合のガス、例えばC<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ガスやC<sub>2</sub>F<sub>4</sub> ガスを用いる。この場合CF膜は熱的安定性に優れているという効果がある。熱的安定性とは、高温になってもF（フッ素）の抜けが少ないということである。即ち上段側及び下段側の各配線層例えばアルミニウム配線を互に電気的に接続するために、層間絶縁膜を成膜した後ビアホールを形成して例えばW（タングステン）の埋め込みが行われるが、この埋め込み工程は例えば450℃程度の温度下で行われる。またビアホールへアルミニウムを流し込む場合もあるが、このリフロー工程は約400℃以上で行われる。このように層間絶縁膜が成膜温度よりも高い温度に加熱されたときにFが抜けるが、原料ガスとしてCとFとが二重結合あるいは三重結合のガスを用いれば一次結合のガスに比べてFの抜けが少ない。Fの抜けが多いと比誘電率が上がるし、CF膜自体の収縮による膜剥離が起り、更にはガスとして抜けることからCF膜とW膜\*

	比誘電率	成膜速度（オングストローム／min）
実施例11	2.0	2650
比較例11	2.75	2300

この結果から分かるように原料ガス以外の条件を同じにした場合には実施例11の方がF、CF、CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>の放出量が少なく、熱的安定性が大きいことが分かる。このようにFの抜けが少ないのはC-C結合が三次元網状的に形成され、つまりC-Cのネットワーク構造が形成され、C-F結合が解離してもFが外に抜けにくいのではないかと推測される。そして二重結合や三重結合のC-F系ガスをを用いた場合には、原料ガス自体の重合反応により、ネットワーク構造が形成される、C-F結合のFの解離を必要としない反応機構であるためC-F結合を持ったままのC-C結合が多くなるものと考えられる。

【0025】一方比較例の原料ガスにおいてはC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスの比率を大きくすることによりC-C結合を多くすることができるが、この場合にはFの比率が低くなってしまう比誘電率が上がってしまう。

【0026】そしてまた本発明では、原料ガスであるCF系のガスとして、一つのCに4個のCF基が結合している分子構造のガス例えばC(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>やC(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>などを単独あるいは既に述べたC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガスやC<sub>2</sub>F<sub>2</sub>ガスなどと混合して用いてもよい。このようにすればC-Cネットワーク構造が作られやすく熱的安定性が大きい。

【0027】その理由については、図7(a)に示すようにC(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>の場合、C-F結合が切れてそこにCまたはFが結合することになると考えられるが、Cが結合すると、当該Cは点線で囲む4つのC-C結合を有しているため、C-C結合の数が多くなり、しかも各C

\*との界面での剥離も起こりやすく、またアルミニウム配線のエッチング時に用いられるClとFとの存在下でアルミニウムを腐食するおそれもある。従って熱的安定性が大きい方が望ましい。

（実験例）ここで図1に示すプラズマ成膜装置を用い、C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ガス、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>（CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>）ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを原料ガスとして夫々70sccm、30sccm及び15sccmの流量で成膜室22内に供給し、その他のプロセス条件は先の実施の形態と同様として膜厚が1μmのCF膜を成膜した。これを実施例11とする。またC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスとして夫々70sccm及び40sccmの流量で供給した以外は実施例11と同様にしてCF膜を成膜した。これを比較例11とする。

【0023】これらのCF膜について、各温度におけるF、CF、CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>の放出量を質量分析計で測定したところ図6(a)、(b)に示す結果が得られた。また比誘電率及び成膜速度は下記の結果であった。

【0024】

に対してC-C結合の連鎖が4方向に広がっていく格好になるため、C-C結合による強固なネットワーク構造が形成される。またC-C結合が4個に対してFの数が12個であるため、全体としてFの数が多く、低い比誘電率を確保することができる。

【0028】これに対してC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>のように環状構造の場合図7(b)に示すようにある程度強固なネットワーク構造をとることはできるが、C-C結合が4個に対してFの数が8個と少ないため比誘電率が高くなってしまふ。また図7(c)に示すようにC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>のように単純な一次結合の場合、C-F結合が切れたときに必ずCが結合するわけではなくFも結合することから、結果的に三次元方向にC-C結合が連鎖して広がっていきにくく、それ程強固なネットワーク構造をとることができないと考えられる。

（実験例）ここで図1に示すプラズマ成膜装置を用い、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス、(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cガス及びC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスを夫々60sccm、40sccm及び20sccmの流量で供給すると共に圧力を0.18Paとし、その他のプロセス条件は先の実施例11と同様にして膜厚が1μmのCF膜を成膜した。これを実施例21とする。

【0029】またC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを夫々100sccm及び20sccmの流量で供給した以外は同様にしてCF膜を成膜した。これを比較例21とする。

【0030】実験例21及び比較例21のCF膜について先の実施例11等と同様に質量分析計で測定を行ったところ図8(a)(b)に示す結果が得られた。また実

施例21及び比較例21について比誘電率を調べたところ比誘電率は夫々2.1及び2.7であった。この結果から分かるように実施例21の方が比較例21に比べて比誘電率が低く、また熱的安定性が高い。

【0031】更に本発明において、好ましい原料ガスとしてはCHF系のガスを挙げることができる。CHF系ガスとしてはCH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>F、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>F、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CHF<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>F及びCH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>などを挙げることができる。この場合次のような利点がある。まずCF系ガスとCH系ガスとの混合ガスに比べて成膜速度が早い。例えばC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>とC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスとの混合ガスにおいては図9に示すようにC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>のFとC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>のHとが結合してHFとなって飛び、C-C結合が形成されるか、または一方のC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>のFと他方のC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>のFとが結合してF<sub>2</sub>となって飛び、C-C結合が形成されると考えられる。

【0032】F-F結合になるよりはH-F結合になる方が小さなエネルギーで済むが、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>の分子の隣りにC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の分子がくる確率は、実際には流量比等に応じた確率であるが、単純に考えれば50%である。これに対してCHF系のガスであれば図7に示すようにどの\*

	成膜速度(オングストローム/min)	硬度
実施例31	4300	200.6
実施例31(バイアスなし)	6800	80.8
比較例11	2300	106.6
比較例11(バイアスなし)	3100	56.5

この結果から分かるようにCHF系のガスを用いれば、成膜速度が早く、スループットが向上すると共に硬度の大きなCF膜が得られる。

【0033】以上においてCF膜の膜質とウエハの載置台表面温度との関係を調べるために、既述の実施の形態のプロセス条件(C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>ガス+C<sub>k</sub>H<sub>s</sub>ガスの説明に用いた条件)において載置台表面温度を350℃及び220℃に夫々設定し、成膜されたCF膜について既述の質量分析を行ったところ図11(a)、(b)に示す結果が得られた。この理由については、ウエハ表面における熱エネルギーが高温になる程大きくなり、このため活性種のエネルギーが大きくなってC-C結合が多くなると共にFの離脱が進むものと考えられる。また配線が形成された半導体デバイスについては高温にするといっても450℃程度が限界であるため、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガスとC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスとの組み合わせは、350℃程度のプロセス温度で熱的安定性が大きくなるので有効な組み合わせである。

【0034】ここで図1の装置を用いて真空容器2内の圧力とCF膜の膜質、密着性及び成膜速度との関係を調べたところ図12及び図13の結果が得られた。図12は載置台3へ印加されるバイアス電力と成膜速度との関係を圧力毎に求めた結果である。プロセス条件について

\*分子もFとHとを備えているので一の分子のFと他の分子のHとが結合しやすくC-C結合が形成されやすいと推測される。このことはガスに与えられるエネルギーが同じであれば成膜速度が早いことを意味している。CHF系のガスを用いる場合比誘電率をできるだけ低く抑えるために、Cの数に比べてFの数が多いガス例えばCHF<sub>3</sub>ガスなどを用いることが好ましい。またCHF系のガスとCH系のガスとに加えてCF系のガスを添加してもよい。

(実験例)ここで図1に示すプラズマ成膜装置を用い、CHF<sub>3</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを夫々60sccm及び30sccmの流量で供給し、その他のプロセス条件は先の実施例11と同様にして膜厚が2.0μmのCF膜を成膜した。これを実施例31とする。この実施例31について先の実施例11等と同様に質量分析計で測定を行ったところ図10に示す結果が得られた。図10の結果と先の図6(b)に示す比較例11とを比べて分かるようにCHF系のガスを用いた方が熱的安定性に優れている。更に実施例31及び比較例21における成膜速度と既述のダイナミック硬度の測定結果を下記に示す。ただしウエハに高周波バイアスを印加しなかった場合の硬度についても参考に記載しておく。

は、マイクロ波のパワーを2.7kw、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガス及びArガスの流量を夫々60sccm、30sccm及び150sccmとし、載置台の表面温度を200℃とした。磁場などの他の条件は先の実施の形態で述べた条件と同様である。

【0035】図12の結果から分かるように圧力が高くなる程、またバイアス電力が大きくなる程成膜速度が遅くなっている。これは圧力が高くなるとイオンの平均自由工程が短くなり、イオンと分子の衝突エネルギーが小さくなるので活性種が膜内に取り込まれる速度が遅くなると考えられる。またバイアス電力を大きくすると、イオンによるエッチング効果が大きくなり成膜速度が遅くなると考えられる。

【0036】本発明者は圧力を低くするとイオンの平均自由工程が長くなり、活性種が膜内に取り込まれる速度が早くなって、緻密な膜ができるのではないかという推測を基にCF膜とその下地膜との例ではシリコン基板との密着性を膜応力(ストレス)という点から調べた。

【0037】図13は、図12のデータをとったときのプロセス条件の中でバイアス電力を0Wとし、シリコン基板上に得られたCF膜についてストレスの大きさと膜剥れの有無を調べた結果である。ただし圧力を1.2Pa、1.5Paに設定してプロセスを行った場合につい

ても併せて示してある。ストレスの計算は次式により行った。

$$[0038] S = E(D)^2 / 6(1 - \nu)RT$$

ただしS：ストレス、E：シリコン基板のヤング率、 $\nu$ ：シリコン基板のポアソン比、D：シリコン基板の厚さ、R：ウェハ全体の湾曲半径、T：CF膜の膜厚（TはDよりも十分に小さいものとする）

ストレスにおける圧縮、引張りとは、CF膜から見てシリコン基板がどのような力をかけているかの区別であり、このようなストレスが作用するのは、ウェハが室温に戻るときに材料によって収縮に差が生じるからである。そして図14に示すようにCF膜が緻密になろうとする場合には後から順次Cが膜内に潜り込んでくるのでCF膜自体が広がろうとし、シリコン基板はその伸びを抑えようとするのでCF膜がシリコン基板から圧縮をかけることになる。

[0039]これに対してCF膜の緻密性が悪い場合にはCF膜自体が縮まろうとするので、CF膜がシリコン基板から引張られることになるが、引張りのストレスがかかると膜が剥がれやすくなる。膜剥がれの有無を調べる方法は、粘着テープをCF膜の表面に貼り付け、このテープを剥がすときにCF膜がシリコン基板から剥がれるか否かを見ることによって行った。

[0040]なお従来のSiO<sub>2</sub>膜も同様の傾向にあるが、SiO<sub>2</sub>の場合にはシリコンと熱膨脹係数の差が大きいので、膜の緻密性の影響以前に、大きな圧縮応力が作用しているので両者の密着性が高い。

[0041]図13の結果から膜剥がれを防止するためには圧力を1Pa以下にすることが好ましい。また埋め込み時にイオンによる凹部の肩部分のエッチング特性を確保して良好な埋め込みを行うためにはバイアス電力は少なくとも500W程度は必要と考えられるが、このとき成膜速度として4000オングストローム/min以上を確保しようとするとき図12のグラフから圧力は1Pa以下であることが好ましい。この成膜速度の大きさは、1μmのCF膜の成膜するにあたって、クリーニング工程も考慮して、1時間当り10～11枚の処理をしようとする場合に逆算して求めたものである。

[0042]また図12のデータをとったときのプロセス条件においてバイアス電力を1500Wとし、0.2Pa及び1Paにおいて夫々埋め込み可能なアスペクト比（凹部の深さ／幅）を調べたところ夫々2及び0.8であった。従って圧力が低い方が埋め込み特性が良いといえる。更にまた圧力が低い方が、分子とイオンの衝突エネルギーが大きいので、活性種のエネルギーが大きくなり、C-C結合が多くなると共に膜中のFを叩き出し、C-C結合を多くして熱的安定性が大きくなると推測される。

[0043]次いでマイクロ波電力の大きさとCF膜と密着性との関係について調べるために、マイクロ波電力

を1000W、1500W、2000W、2500W、2700W、3000W、3500Wに夫々設定して厚さ10000オングストロームのCF膜を8インチウェハ上に成膜し、既述したセバスチャン法によって密着性を測定したところ図15に示す結果が得られた。マイクロ波電力以外のプロセス条件は、同様の条件とし、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガス及びArガスを夫々60sccm、30sccm及び150sccmの流量で供給し、圧力を0.2Pa、載置台表面温度を320℃、載置台3のバイアス電力を1500Wに夫々設定した。その他の条件は既述の実施の形態の場合と同じである。

[0044]図15の結果から分かるようにマイクロ波電力を大きくするにつれてCF膜の密着性が向上し、既述のようにデバイスに組み込むための実用性からすると密着性は200kg/cm<sup>2</sup>以上であることが好ましいことから、密着性という点からだけするとマイクロ波電力は1000W以上であることが必要である。一方各マイクロ波電力毎に、得られたCF膜の面内の膜厚の均一性を調べたところ図16に示す結果となり、実用上膜厚均一性は20%以下であることが好ましいことから、密着性のデータと合わせるとマイクロ波電力は2000W以上であることが望ましい。この例では真空容器2内の容積が0.2m<sup>3</sup>であることから、真空容器2の単位容積当りに必要なマイクロ波電力は10000W/m<sup>3</sup>以上である。マイクロ波電力が2000W以上の条件で成膜されたCF膜の硬さについても調べたところ十分に硬度が得られていた。マイクロ波電力を大きくすると密着性が向上するのは、成膜ガスの活性種のエネルギーが大きく、C-C結合の数が多くなるのではないかと推測される。また膜厚均一性が向上するのはプラズマ密度の均一性が向上するからであると考えられる。

[0045]更にまたマイクロ波電力を2700Wに設定し、載置台のバイアス電力を変えてCF膜の密着性及び面内膜厚の均一性に対するバイアス電力の依存性を調べたところ図17及び図18に示す結果が得られた。他のプロセス条件は図15に示すデータを測定したときと同一条件である。この結果からバイアス電力の大きさは1000W以上であることが好ましい。この例では載置台3の上面の面積は3.14×10<sup>-2</sup>m<sup>2</sup>であることから、単位面積当りの好ましい電力は3.14W/m<sup>2</sup>以上である。なおこのような条件におけるCF膜の比誘電率は3.0以下と十分低いものであった。

[0046]図19は埋め込み特性に対するバイアス電力の依存性を調べたものであり、プロセス条件は図17、図18のデータをとったときと同じである。図19中○は良好な埋め込みができたことを示し、×印はボイドが発生したことを示す。埋め込みに使用したアルミニウム配線間の幅は0.4μmである。この結果からバイアス電力を大きくすると埋め込み特性が良くなることが分かる。その理由は、イオンによる凹部の肩部のスパッ

タエッチング効果が大きくなるためであると考えられる。

【0047】次いで本発明の他の実施の形態について説明する。この実施の形態では原料ガスに $O_2$ ガスを添加することにより埋め込み特性を良くしようとするものである。一般に配線間に絶縁膜を埋め込む場合、埋め込み途中で凹部の両肩の部分が膨らんできて間口が塞がってしまうため、載置台にバイアス電力を印加して $Ar$ イオンをウェハ上に垂直に引き込み、間口を削りながら成膜を行っているが、アスペクト比が4を越えると $Ar$ スパッタの効果があまり発揮されなくなり、ボイド（空隙）が形成されやすくなる。

【0048】そこで本発明者は、 $CF$ 膜が $O_2$ と化学反応を起こして $CO_2$ となって除去されていく（化学的エッチングされていく）ことに着目し、図1に示す成膜ガス供給部30から成膜ガス例えば $C_4F_8$ ガス及び $C_2H_4$ ガスに加えて $O_2$ ガスを供給することにより高アスペクト比における埋め込みを向上させることを考えた。

【0049】図20は $O_2$ ガスを連続的に添加した場合のアルミニウム配線間の埋め込みを行う様子を示す図である。 $O_2$ ガスは活性化されて $CF$ 膜の $C$ と反応して $CO_2$ となり $CF$ 膜を化学的にエッチングすると考えられるので、このエッチングと成膜とが同時に進行する。この化学的エッチングは後述の埋め込み特性の実験例からも分かるように $Ar$ スパッタの作用よりも大きく、つまり $CF$ 膜に対しては $O_2$ によるエッチング速度が $Ar$ イオンによるエッチング速度よりも大きいと考えられる。ただしこの発明では従来の $Ar$ イオンによるスパッタエッチング効果と併用してもよい。

【0050】 $Ar$ ガスをプラズマガスとして用いた場合、成膜ガス供給部から供給された $O_2$ ガスはプラズマのエネルギーにより、更に電子サイクロトロン共鳴により活性化されてイオンになり、このため載置台のバイアス電力によりウェハに対して高い垂直性で衝突する。この結果図20に示すように特に肩部（間口の部分）のエッチング速度が大きいので、十分に間口を広げながら埋め込みが行われるため、アスペクト比が高い凹部に対しても埋め込みを行うことができる。これに対して $Ar$ イオンのみのスパッタエッチングではエッチング速度が小さいため、アスペクト比が大きい凹部を埋め込む場合には、埋め込みに対して間口のエッチングが追いつかなくなりボイドが形成されやすくなってしまふ。

【0051】 $O_2$ ガスの効果を確認するために、図1に示す装置を用い、 $C_4F_8$ ガス、 $C_2H_4$ ガス及び $O_2$ ガスを成膜ガス供給部から夫々60sccm、30sccm及び20sccmの流量で供給した場合と、 $O_2$ ガスを添加しなかった場合とにおいて、アルミニウム配線間が0.2 $\mu m$ である凹部の埋め込み試験を行ったところ、 $O_2$ ガスを添加しなかった場合にはアスペクト比が4を越えるとボイドの発生が見られたが、 $O_2$ ガスを添

加した場合にはアスペクト比が5であってもボイドの発生がなく、良好な埋め込みを行うことができた。

【0052】ただしこの実験において、マイクロ波電力を2700W、載置台のバイアス電力を1500W、圧力を0.2Pa、載置台の表面温度を350℃に夫々設定しており、その他の条件は既述の実施の形態の条件と同様である。

【0053】また上述のように $O_2$ ガスによる化学的エッチングを利用して埋め込みを行う手法としては、はじめは $O_2$ ガスを供給せずに成膜ガスである $C_4F_8$ ガス及び $C_2H_4$ ガスによる成膜を行い、途中で成膜ガスの供給から $O_2$ ガスの供給に切り替えてエッチングを行い、その後再び $O_2$ ガスの供給から成膜ガスの供給に切り替えるようにしてもよい。

【0054】図21はこのような方法によりプロセスが行われる様子を示す図であり、図21(a)は例えばリン、ボロンドープ $SiO_2$ 膜の上にアルミニウム配線4が形成された状態を示している。この表面に対して $C_4F_8$ ガス及び $C_2H_4$ ガスにより成膜を行うと図21(b)に示すように配線4間が $CF$ 膜42により埋め込まれるが、アスペクト比が大きいとボイド41が形成される。

【0055】続いて $O_2$ ガスにより $CF$ 膜42をエッチングすると、図21(c)に示すように配線4の側壁に $CF$ 膜42が残存し、間口側が広く、奥の方が狭い凹部43が形成された格好になる。その後再び $O_2$ ガスから成膜ガスに切り替えて成膜を行うと、図21(d)に示すようにボイドのない良好な埋め込みが行われる。

【0056】成膜ガスから $O_2$ ガスに切り替えるタイミングは、この例に限らず、例えば上記の図20に示すように間口が塞がりかけたときであってもよいし、その他のタイミングでもよい。また成膜ガスと $O_2$ ガスとの切り替えは、上述のように1回に限らず一工程の中で2度以上行ってもよい。更に $O_2$ ガスを供給するときに同時に成膜ガスを供給するようにしてもよい。

【0057】このような方法の効果を確認するために図1に示す装置を用い、 $C_4F_8$ ガス、 $C_2H_4$ ガス夫々60sccm及び30sccmの流量で60秒間供給し、次いで $O_2$ ガス50sccmに切り替えて60秒間エッチングを行い、更に $C_4F_8$ ガス及び $C_2H_4$ ガスに切り替えて120秒間成膜を行ったところ、配線間距離0.2 $\mu m$ アスペクト比が4であるアルミニウム配線間の凹部に良好な埋め込みを行うことができた。

【0058】ただしこの実験において、マイクロ波電力を2700W、載置台のバイアス電力を1500W、圧力を0.2Pa、載置台の表面温度を350℃に夫々設定しており、その他の条件は既述の実施の形態の条件と同様である。

【0059】次に本発明の他の実施の形態について説明する。この実施の形態はプラズマを発生させるための電

気エネルギーを、あるデューティ比をもってパルス状に印加する方法である。ECRプラズマ装置を例にとりて説明すると、装置構成については図22に示すようにマイクロ波発振部としてパルスマイクロ波電源51を用いると共に載置台3へのバイアス電源としてパルス高周波電源52を用い、これら電源51、52の同期をとる同期回路53を設けている。ここでパルスマイクロ波電源51とは、例えば2.45GHzのマイクロ波を出力する高周波電源を備え、ここからのマイクロ波を、同期回路53から出力される例えば10Hz~10KHzのパルスによりオン、オフして出力するものであり、いわばマイクロ波をパルスにより変調している。またパルス高周波電源52とは例えば13.56MHzの高周波を出力する高周波電源を備え、ここからの高周波を、前記パルスによりオン、オフして出力するものである。図23に電源51、52の電力波形の一例を示す。図中模式的にパルス波形を描いてあるが、実際にはこのパルスがオンのときには2.45GHz（あるいは13.56MHz）の電力波形が含まれている。

【0060】このような方法による利点について説明する。従来のようにマイクロ波を連続発振させてプラズマを発生させると、発振の開始時には電子温度が急激に上昇する。そして電子が雪崩現象で次々に分子に衝突し、電子の温度が平均化して例えば12eVから4eVまで下がる。これに伴いプラズマ密度も例えば $10^{11}$ 個/cm<sup>3</sup>に飽和し、安定状態になる。この様子を図24に示す。

【0061】これに対してパルス発振は、オン、オフを繰り返すのでオンになる度に上記の連続発振の初期の過渡現象が起り、従って電子温度が急激に上昇する状態が連続的に維持されることになる。この様子を図25に示す。パルス発振とすることにより電子温度が上昇し、成膜時に有効となるラジカル、特に高エネルギーのラジカルの数が多くなり、この結果成膜速度が早くなる上、ラジカルが膜の奥まで押し込まれるので緻密な膜となる。

【0062】C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガス及びArガスを夫々60sccm、30sccm、及び150sccmで供給し、電源51、52のパルス周波数を300Hzとし、デューティ比を種々変えたときの成膜速度を調べたところ図26に示す結果が得られた。他のプロセス条件については、マイクロ波電力及びバイアス電力を夫々2700W及び1500W、圧力を0.2Paとし、載置台の表面温度を320℃とし、その他の条件は既述の実施の形態と同様である。

【0063】パルスプラズマを利用してデューティ比を100%から40%まで下げるに従い、電子温度の高いプラズマを生成することが可能になり、結果として、成膜に寄与する活性種のエネルギーを高め、成膜速度が上昇する。

【0064】デューティ比を更に、40%以下に低下すると、成膜速度の低下現象が観察される。これは、パルス電力の印加と同時に、電子温度の高いプラズマが生成されるが、雪崩現象が十分に生じる前にパルス電力がオフになり、結果として、成膜に寄与する活性種の生成量が減少したためであると考えられる。従ってデューティ比を最適化することにより、成膜速度を向上することが可能である。

【0065】このようにパルスプラズマを利用する方法においては、バイアス電力の印加については従来のような高周波を印加するようにしてもよいし、CF膜以外の膜例えばSiO<sub>2</sub>膜の成膜を行う場合に適用してもよい。以上において本発明はECRプラズマ処理装置以外のプラズマ処理装置、に適用してもよい。

【0066】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、例えば層間絶縁膜に適した膜質の良いCF膜を成膜することができ、また早い成膜速度が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の半導体装置の製造方法を実施するために用いるプラズマ処理装置の一例を示す縦断側面図である。

【図2】成膜ガスの種類とCF膜の比誘電率との関係を示す特性図である。

【図3】成膜ガスの種類とCF膜の密着性とを示す特性図である。

【図4】成膜ガスの種類とCF膜の硬さとの関係を示す特性図である。

【図5】CF膜のX線光電子分光スペクトルの結果を示す特性図である。

【図6】CF膜について温度を変化させたときに発生する気体の質量分析の結果を示す特性図である。

【図7】成膜ガスの分子構造を示す説明図である。

【図8】CF膜について温度を変化させたときに発生する気体の質量分析の結果を示す特性図である。

【図9】成膜ガスの反応の様子を示す説明図である。

【図10】CF膜について温度を変化させたときに発生する気体の質量分析の結果を示す特性図である。

【図11】CF膜について温度を変化させたときに発生する気体の質量分析の結果を示す特性図である。

【図12】プロセス圧力別のバイアス電力と成膜速度との関係を示す特性図である。

【図13】プロセス圧力とCF膜のストレスとの関係を示す説明図である。

【図14】CF膜のストレスの様子を示す説明図である。

【図15】CF膜の密着性に対するマイクロ波電力の依存性を示す説明図である。

【図16】CF膜の膜厚均一性に対するマイクロ波電力の依存性を示す説明図である。



【図17】CF膜の密着性に対するバイアス電力の依存性を示す説明図である。

【図18】CF膜の膜厚均一性に対するバイアス電力の依存性を示す説明図である。

【図19】バイアス電力と埋め込み可能な凹部のアスペクト比との関係を示す説明図である。

【図20】CF膜による配線間の埋め込みの様子を示す説明図である。

【図21】CF膜による配線間の埋め込みの様子を示す説明図である。

【図22】本発明の他の実施の形態に用いられるプラズマ処理装置の概略構成を示す説明図である。

【図23】マイクロ波電源及びバイアス電源をオン、オフする様子を示す波形図である。

【図24】マイクロ波電力、プラズマ密度、及び電子温度の関係を示す特性図である。

【図25】マイクロ波電力、プラズマ密度、及び電子温度の関係を示す特性図である。

【図26】マイクロ波電力及びバイアス電力をオン、オ

フしたときのデューティ比と成膜速度との関係を示す特性図である。

【符号の説明】

- 1 プラズマ処理装置
- 2 真空容器
- 21 プラズマ室
- 22 成膜室
- 24 マイクロ波電源
- 26 プラズマガスノズル
- 27 主電磁コイル
- 28 補助電磁コイル
- 3 載置台
- 30 成膜ガス供給部
- 32 ヒータ
- 34 バイアス電源
- 4 アルミニウム配線
- 41 ボイド
- 42 CF膜

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**